

Mittheilungen

aus dem

pharmaceutischen Institute und Laboratorium

für

angewandte Chemie

der

Universität Erlangen

von

A. Hilger.



1. Heft.

München 1889.

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer).

In dem unter meiner Leitung stehenden pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie sind in den letzten Jahren eine Anzahl Arbeiten und Erfahrungen auf den verschiedenen Zweigen der angewandten Chemie zum Abschlusse gekommen, welche ich unter dem Titel: „Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie“ zu veröffentlichen mich veranlasst sehe.

Das erste Heft schliesst die Arbeiten auf dem Gebiete der chemischen Geologie, Agriculturchemie, Bodenkunde ein, das zweite Heft wird Mittheilungen aus der forensischen Chemie, analytischen, Pflanzenchemie, sowie Chemie der Nahrungs- und Genussmittel bringen, das dritte Heft wird ausschliesslich einem Berichte über die Thätigkeit der kgl. Untersuchungsanstalt, welche mit meinem Institute verbunden ist, seit deren Gründung gewidmet sein.

Erlangen im März 1889.

A. Hilger.

Inhalts-Verzeichniss.

Beiträge zur Kenntniss der Granite des Fichtelgebirges und ihrer Umwandlungs-Producte

von

August Böttiger.

Der Granit hat in dem Hauptstocke des Fichtelgebirges die Oberherrschaft und bedingt durch Masse und Ausdehnung die ganze Form dieses Gebirgsstockes. Die höchsten Kuppen, wie der Schneeberg und der Ochsenkopf, ferner die Kössein, die Platte des Steinwaldes, der Waldstein und die Kornberge bestehen aus Granit und von diesen Bergen dehnt sich das granitische Gestein in grossartiger stockförmiger Ausbildung weit über die angeschlossenen Höhen der innersten Bergtheile und des südlichen Mittelgebirges aus und setzt selbst in den tieferen Landstrichen zwischen Gefrees, Weissenstadt, Selb und Hohenberg, hier mit den Ausläufern des Erzgebirges zusammenhängend und als Fussgestell des basaltischen Reichsforstes bis Redwitz, Seussen und Konnersreuth fort. Die übrigen meist kleinen Granitparthien, die ausserhalb der Hauptverbreitungszone da und dort im Gneissgebiete auftauchen oder selbst das Schiefergebirge zu durchbrechen versuchen, sind meist unbedeutend.

Diese grosse, ausgedehnte Granitmasse, welche stockförmig aufragend die höchsten Gebirgstheile mit ihren beiden Nebenketten bildet, besteht vorzüglich aus einer gleichförmig mittelgrobkörnigen Varietät, gegen welche die übrigen Varietäten in mehr oder weniger untergeordnetem Maasse auftreten.

Die pittoresken Felsgebilde, welche die meisten Gipfel des Fichtelgebirges schmücken, sind durch kugelige, schalige oder plattenförmige Verwitterungsweisen veranlasst, welche nur im Innern festere Massen zurücklässt, während nach Aussen sich Schale um Schale allmählig ablöst und zerfällt, genau wie im Erzgebirge und anderen Granitgebieten. Die festeren Kerne, die in kugeligen oder wollsackähnlichen Formen zurückbleiben, bilden die Felsenmeere am Fusse der Bergkuppen, die ruinenartigen Felsenburgen u. s. w.

Die Längsrichtung der Granitgruppen des Fichtelgebirges ist im Allgemeinen von der Erzgebirgsrichtung beherrscht und wird der nahe Zusammenhang der Granite des Erzgebirges mit denen des Fichtelgebirges auch noch durch die petrographische und, wie aus vorliegender Arbeit hervorgeht, chemische Aehnlichkeit bestätigt.

Mit der zweizackigen Kösseine und den ihr sich anschliessenden Felsgruppen nimmt die Hauptausbreitung des Fichtelgebirger Granites ihren Anfang und dringt nun ununterbrochen über die höchsten Gebirgstheile, den Schneeberg und Ochsenkopf, weiter in nordöstlicher Wendung über Weissenstadt, Marktleuthen und Selb bis an die Landesgrenze vor. Allen diesen Gebirgstheilen ist die fast gleiche Granitart gemeinsam, die nur bald in mittelkörnigen, bald in porphyrartigen oder grobkörnigen Abänderungen ausgebildet ist. Quarz, zweierlei Feldspatharten, vorherrschend Orthoklas und untergeordnet Oligoklas, zweierlei Glimmer, von denen jedenfalls einer lithionhaltig ist, charakterisiren die Mineralzusammensetzung dieses Granites. Zu diesen Gemengtheilen kommt noch eine reiche Anzahl accessorischer, auf die jedoch nicht näher eingegangen werden kann.

Südlich der Kösseine, getrennt von der Hauptgranitgruppe, ist die Granitgruppe des Mittelgebirges zwischen dem eigentlichen Fichtelgebirge und dem Oberpfälzer Walde, die des Steinwaldes und Reichsforstes. Dem südlichen granitischen Vorgebirge im Steinwalde steht im Norden ein ähnliches, von der centralen Granitmasse getrenntes Granitgebirge gegenüber, welches durch quer eingeschobene Schieferparthien in die Einzelgruppen des Kornberges, Waldsteins und des Reuthberges bei Gefrees zertheilt wird.

Die Veranlassung zu vorliegender Arbeit gab eine Anzahl Granite, die von Herrn Professor Dr. v. Sandberger im Fichtelgebirge gesammelt und meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Hilger übergeben worden waren, der dieselben mir zur Bearbeitung überliess.

Die Hauptaufmerksamkeit war zunächst darauf gerichtet, soweit wie möglich die einzelnen Bestandtheile der Granite, den Feldspath und den Glimmer, zu isoliren und dieselben getrennt zu analysiren. Die Isolirung der Gemengtheile geschah durch Zerkleinern und Auslesen mit Zuhilfenahme der Loupe, um nur vollkommen reines Material zu bekommen. Auf diese Weise gelang es, fünf Feldspäthe in genügender Quantität auszulesen, so dass sie der Analyse unterworfen werden konnten. Den Glimmer vollkommen rein und in genügender Menge auszulesen, war trotz vieler Mühe und Geduld

nur zweimal möglich, wobei immer noch nicht genug erhalten wurde, um bei der Analyse auch auf Schwermetalle und seltenere Elemente Rücksicht nehmen zu können. Zwei weitere Glimmersorten, die ich gleichfalls der Güte des Herrn Professor v. Sandberger verdanke, stammen ebenfalls aus Fichtelgebirgsgraniten und gestattete besonders die grössere Quantität des einen dunkeln Glimmers eine eingehendere Untersuchung. Ausser diesen Analysen wurden noch Pauschanalysen von Durchschnittsproben der ganzen Granite ausgeführt, wobei das Bestreben dahin ging, durch Verwendung grösserer Mengen möglichst gute Durchschnittsproben der Gesteine zu erhalten. Sämmtliche in Untersuchung gezogenen Materialien wurden auch auf Schwermetalle und seltenere Elemente geprüft.

Ein sehr interessantes Umwandlungsproduct von Feldspath, das ich der Güte der Herren Dr. Kellermann und Apotheker Schmidt in Wunsiedel verdanke, wurde gleichfalls in den Bereich der Betrachtungen gezogen. Von demselben wurden ausser der Pauschanalyse noch Detailanalysen der essigsauern, salzsauern Lösung und Aufschliessung mittelst Flusssäure ausgeführt, um dadurch Aufschluss über den Grad der Umwandlung zu erhalten.

Die Resultate meiner Analysen sind im Folgenden übersichtlich zusammengestellt:

I. Granit vom kleinen Kornberge: Mittelgrobkörnig mit hellgrauem Quarze, reichlich vorhandenem weissen Orthoklas, weniger Oligoklas, zum Theil in kleineren Putzen beisammenliegendem dunkeln Lithioneisenglimmer und reichlichem hellen Kaliglimmer. Die Pauschanalyse ergab folgende Zusammensetzung in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . . .	74,03	78,04
P_2O_5 . .	0,27	0,13
Al_2O_3 . . .	13,60	8,42
Fe_2O_3 . . .	0,09	—
FeO . . .	0,95	0,82
CaO . . .	0,30	0,32
MgO . . .	0,15	0,25
K_2O . . .	6,14	4,11
Na_2O . . .	3,71	3,80
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	1,17	4,11
	100,41	100,00

Ausserdem wurde noch qualitativ nachgewiesen:
TiO_2 Fl Cu Ba.

Specif. Gewicht: 2,6622.

Sauerstoffquotient: 0,2263.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,39	6,56	39,48
	1	1,93	11,62.

I a. Analyse des Feldspath aus I.

	Gewichts- Procente:	Atomgewichts- Procente:
SiO_2 . . .	67,24	73,91
Al_2O_3 . . .	17,35	11,17
Fe_2O_3 . . .	0,35	0,13
CaO . . .	1,12	1,31
K_2O . . .	8,48	5,95
Na_2O . . .	5,19	5,48
H_2O . . .	0,50	2,05
	100,23	100,00

Qualitativ wurde noch Ba nachgewiesen.

Specif. Gewicht: 2,6153.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,53	8,25	35,85
	1	2,33	10,13.

I b. Analyse des hellen Glimmers aus I.

	Gewichts- Procente:	Atomgewichts- Procente:
SiO_2 . . .	47,95	53,52
Al_2O_3 . . .	30,26	19,84
Fe_2O_3 . . .	2,43	1,00
FeO . . .	3,10	2,88
CaO . . .	0,98	1,00
MgO . . .	0,94	1,60
K_2O . . .	10,25	7,30
Na_2O . . .	2,00	2,14
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	2,85	10,72
	100,76	100,00

Qualitativ wurde noch nachgewiesen: Fl.

Specif. Gewicht:
2,8721.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	:	Me_2O_3	:	SiO_2
	6,13		14,83		25,57
	1		2,41		4,16.

II. Granit vom Reuthberge bei Gefrees: Mittelfeinkörnig mit rauchgrauem Quarze, weissem Orthoklas und reichlich triklinem Feldspath mit deutlicher Zwillingsstreifung, vorherrschend dunkelm Lithioneisenglimmer und nur sehr geringe Mengen eines hellen Glimmers. Von diesem Granite wurde nur eine Pauschanalyse ausgeführt. Dieselbe ergab in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . . .	71,58	75,08
P_2O_5 . . .	0,31	0,13
Al_2O_3 . . .	14,08	8,69
Fe_2O_3 . . .	1,40	0,50
FeO . . .	1,27	1,08
CaO . . .	2,01	2,26
MgO . . .	0,93	1,51
K_2O . . .	4,85	3,21
Na_2O . . .	3,31	3,46
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	1,18	4,09
	100,92	100,00

Ausserdem wurde noch qualitativ nachgewiesen: Fl Cu Ba.

Specif. Gewicht:
2,6678.

Sauerstoffquotient:
0,2925.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	:	Me_2O_3	:	SiO_2
	3,95		7,20		38,17
	1		1,82		9,64.

III. Granit vom Epprechtstein bei Kirchenlamitz: Mittelgrobkörnig mit lichtgrauem Quarze, weissem bis schwachgelbgefärbten Feldspath (Orthoklas mit Oligoklas verwachsen) und hellem und dunkeln Glimmer in kleineren Putzen beisammenliegend. Die Pauschanalyse ergab in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . . .	77,48	80,14
P_2O_5 . . .	0,23	0,13
Al_2O_3 . . .	11,61	7,01
Fe_2O_3 . . .	0,57	0,19
FeO . . .	1,63	1,37
CaO . . .	0,43	0,43
MgO . . .	0,27	0,43
K_2O . . .	3,73	2,48
Na_2O . . .	2,48	2,48
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	1,56	5,34
	99,99	100,00

Qualitativ wurde noch nachgewiesen: Cu Ba.

Specif. Gewicht: 2,6649.

Sauerstoffquotient: 0,2175.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,24	5,75	41,32
	1	1,77	12,75.

IV. Porphyrartiger Granit vom Schneeberg: In einem gleichmässig feinkörnigen Gemenge der normalen Bestandtheile des Granites als Grundmasse liegen rundliche Putzen von dunkelfarbigem Quarz, kleine Orthoklaszwillinge und überdies grosse rectangulär-säulenförmige Orthoklaskrystalle; letztere mit Oligoklaslamellen verwachsen, schliessen in ihrem Innern zahlreiche Glimmerblättchen und Körnchen von Quarz ein, zum Theil sind auch die Krystalloberflächen damit bedeckt; durch geringe Mengen von Eisenoxyd ist der Feldspath schwach röthlich gefärbt. Der vorherrschend dunkle Glimmer ist vielfach zu kleineren Putzen zusammengeballt, während der spärlich vorhandene weisse Glimmer blättchenweise zwischen die übrigen Bestandtheile eingezwängt ist. Die Pauschanalyse ergab in

	Gewichts-	Atomgewichts-
	Procenten:	
SiO_2 . . .	75,25	81,43
P_2O_5 . . .	0,18	0,07
Al_2O_3 . . .	13,18	8,37
Fe_2O_3 . . .	0,28	0,06
FeO . . .	1,23	1,10
CaO . . .	0,65	0,71
MgO . . .	0,02	—
K_2O . . .	4,55	3,11
Na_2O . . .	2,91	2,80
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	0,64	2,34
	98,99	100,00

Qualitativ wurde noch nachgewiesen: TiO_2 Cu Ba.

Specif. Gewicht: 2,6690. Sauerstoffquotient: 0,2227.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	2,56	6,37	40,13
	1	2,48	15,67.

IVa. Feldspath aus IV. Orthoklas mit Oligoklas verwachsen, welcher unter dem Mikroskop deutliche Zwillingsstreifung zeigt.

	Gewichts-	Atomgewichts-
	Procente:	
SiO_2 . . .	65,32	71,75
Al_2O_3 . . .	19,17	12,34
Fe_2O_3 . . .	0,36	0,13
CaO . . .	1,27	1,52
K_2O . . .	10,54	7,39
Na_2O . . .	3,27	3,49
H_2O . . .	0,95	3,43
	100,88	100,00

Qualitativ wurde noch Ba nachgewiesen.

Specif. Gewicht: 2,6554.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,84	9,11	34,83
	1	2,37	9,06.

V. Porphyrartiger Granit vom Ströhlenberg bei Redwitz: In der gleichmässig feinkörnigen Grundmasse, aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Granites zusammengesetzt, finden sich grössere Feldspathkrystalle eingelagert, Orthoklas und reichlicher Oligoklas; lichtgrauer Quarz, häufig in grösseren Putzen beisammenliegend; durch die ganze Gesteinsmasse ziemlich gleichförmig vertheilt dunkler Glimmer und sehr geringe Mengen eines hellen Glimmers. Die Pauschanalyse ergab in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . .	68,90	71,91
P_2O_5 . .	0,24	0,10
Al_2O_3 . . .	16,56	9,40
Fe_2O_3 . . .	1,77	0,68
FeO . . .	1,64	1,36
CaO . .	1,80	1,97
MgO . . .	1,34	2,10
K_2O . . .	3,11	2,05
Na_2O . . .	3,90	3,89
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	1,91	6,54
	101,17	100,00

Ausserdem wurde noch qualitativ nachgewiesen:
TiO_2 Fl Cu Ba.

Specif. Gewicht: 2,6810. Sauerstoffquotient: 0,3566.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	4,65	8,44	36,74
	1	1,85	7,88.

Va. Feldspath aus V. Es wurden die grossen Orthoklaskrystalle zur Analyse verwendet. Dieselben waren durch ihre ganze Masse vielfach mit dunkeln Glimmerblättchen durchsetzt und zeigten diese letzteren nicht selten eine zonige Anordnung, auch auf der Oberfläche der Krystalle waren sie reichlich vorhanden. Die Analyse von vollkommen glimmerfreiem Material ergab in

	Gewichts-	Atomgewichts-
	Procenten:	
SiO_2 . . .	63,81	72,71
Al_2O_3 . . .	19,06	12,72
Fe_2O_3 . . .	0,42	0,14
CaO . . .	0,59	0,69
MgO . . .	0,05	0,06
K_2O . . .	12,22	8,83
Na_2O . . .	2,56	2,80
H_2O . . .	0,55	2,05
	99,26	100,00

Qualitativ wurde noch Ba nachgewiesen.

Specif. Gewicht:
2,5679.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,40	9,07	34,02
	1	2,66	9,98.

VI. Frischer Granit von der Luisenburg bei Wunsiedel: Grobkörnig, lichte Quarzkörner, grauweisse Feldspathmassen, Orthoklas mit grösseren Mengen eines plagioklastischen Feldspathes, liegen in grösseren Putzen beisammen ohne ausgebildete Krystallformen zu zeigen. Der dunkle Glimmer, stellenweise nesterartig in grösseren Mengen angehäuft, ist durch die ganze Gesteinsmasse vertheilt, heller Glimmer ist nur sehr sparsam vorhanden (die gewöhnliche Granitvarietät von der Luisenburg enthält diesen um so reichlicher). Die Pauschanalyse ergab in

	Gewichts-	Atomgewichts-
	Procenten:	
SiO_2 . . .	71,93	76,94
P_2O_5 . . .	0,27	0,12
Al_2O_3 . . .	15,27	9,64
Fe_2O_3 . . .	0,59	0,19
FeO . . .	2,10	1,87
CaO . . .	1,60	1,80
MgO . . .	0,46	0,70
K_2O . . .	5,30	3,59
Na_2O . . .	2,61	2,70
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	0,69	2,44
	100,82	100,00

Qualitativ wurde noch nachgewiesen: TiO_2 u Ba.

Specif. Gewicht:	Sauerstoffquotient:
2,6639.	0,2815.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,29	7,50	38,36
	1	2,27	11,64.

VII. Porphyrartiger Granit von Platten in Böhmen: Der Quarz findet sich theilweise in grösseren Körnern, theilweise kleinkörnig gleichförmig in der Grundmasse vertheilt; grössere Krystalle eines durch Eisenoxyd blassröthlich gefärbten Feldspathes, Orthoklas mit Oligoklas verwachsen, sind aus der feinkörnigen Gesteinsmasse ausgeschieden und liegen regellos darin umher; der dunkle Glimmer, ziemlich reichlich vorhanden, ist meist gleichförmig vertheilt, zeigt an einzelnen Stellen jedoch auch Neigung sich zu kleineren Nestern zusammenzufinden; heller Glimmer ist nur in einzelnen Blättchen vorhanden. Die Pauschanalyse dieses Granites ergab in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . . .	73,70	78,16
P_2O_5 . . .	0,30	0,14
Al_2O_3 . . .	13,60	8,52
Fe_2O_3 . . .	0,56	0,22
FeO . . .	1,76	1,52
CaO . . .	0,96	1,08
MgO . . .	0,36	0,56
K_2O . . .	4,31	2,86
Na_2O . . .	2,64	2,69
Li_2O . . .	Spur	—
H_2O . . .	1,22	4,26
	99,41	100,00

Qualitativ wurde noch Cu und Ba nachgewiesen.

Specif. Gewicht:	Sauerstoffquotient:
2,6722.	0,2539.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,30	6,72	39,50
	1	2,03	11,94.

VII a. Feldspath aus VII. Orthoklas mit Oligoklas verwachsen.

		Gewichts- Procente:	Atomgewichts- Procente:
SiO_2	. . .	63,99	71,54
Al_2O_3	. . .	19,53	12,82
Fe_2O_3	. . .	0,35	0,14
CaO	. . .	0,63	0,74
K_2O	. . .	9,65	6,84
Na_2O	. . .	4,14	4,50
H_2O	. . .	0,92	3,42
		99,21	100,00

Qualitativ wurde noch nachgewiesen: Ba.

Specif. Gewicht:
2,6273.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	3,76	9,27	34,12
	1	2,46	9,06.

VIII. Aus einem Schriftgranit ähnlichen Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau, der den gewöhnlichen Lithionitgranit durchsetzt, wurden Feldspath und Glimmer analysirt. Dieses grobkörnige Gestein enthält ausserdem sehr schöne Granaten und zwar Mangangranaten vollkommen in Trapezoëdern (2 O 2) ausgebildet und Beryllkrystalle (∞ P o P). Eine Pauschanalyse wurde nicht gemacht, da die einzelnen Bestandtheile des Gesteines so sehr von einander gesondert waren, dass nur aus sehr grossen Quantitäten eine wirkliche Durchschnittsprobe hätte erhalten werden können.

VIII a. Schon etwas angewitterter Feldspath aus dem Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau, von Professor v. Sandberger schon im Jahre 1884 als Mikroklin erkannt, welchem Albitlamellen eingelagert sind. Die Analyse ergab in

	Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2 . . .	65,26	68,72
Al_2O_3 . . .	20,06	12,39
Fe_2O_3 . . .	Spur	—
CaO . . .	0,85	0,95
MgO . . .	0,23	0,38
K_2O . . .	8,50	5,68
Na_2O . . .	2,98	3,03
H_2O . . .	2,53	8,85
	100,41	100,00

Specif. Gewicht:
2,5744.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	4,79	9,42	34,80
	1	1,96	7,25.

VIII b. Heller Glimmer aus dem Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberge bei Röslau; Kaliglimmer.

	Gewichts- Procente:	Atomgewichts- Procente:
SiO_2 . . .	45,42	49,93
Al_2O_3 . . .	34,32	22,12
Fe_2O_3 . . .	1,28	0,53
FeO . . .	0,93	0,86
CaO . . .	0,48	0,53
MgO . . .	0,62	1,06
K_2O . . .	9,15	6,41
Na_2O . . .	1,27	1,32
Li_2O . . .	Spur	Spur
H_2O . . .	4,71	17,24
	98,28	100,00

Qualitativ wurde noch Fl nachgewiesen.

Specif. Gewicht:
2,8409.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: SiO_2
	6,66	16,50	24,22
	1	2,47	3,63.

IX. Dunkler Glimmer aus echtem Lithionitgranit vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau: Derselbe bildet Nester, deren Blättchen mit Apatit durchsetzt sind. Da eine völlige mechanische Trennung des Apatites vom Glimmer nicht gelang, so wurde das Gesammtgemenge analysirt und von dem erhaltenen Resultate der aus dem Phosphorsäuregehalt berechnete Apatit abgezogen. Da von diesem Glimmer grössere Mengen zur Verfügung standen, so konnte auch auf die Schwermetalle und seltenere Elemente untersucht werden.

In Berechnung wurde ein Apatit von folgender Zusammensetzung gezogen:

Cl Spur; P_2O_5 41,39; CaO 55,40; spec. Gew. 3,19.

	Gefundene Zusammensetzung des Gemenges von Apatit und Glimmer	Für Apatit in Abrechnung gebracht	Zusammensetzung des Glimmers nach Abzug des Apatits auf 100 berechnet in Gewichts- Procenten:	Atomgewichts- Procenten:
SiO_2	35,055	—	36,216	38,980
TiO_2	1,665	—	1,721	1,358
SnO_2	0,248	—	0,256	0,065
Fl	0,508	—	0,525	1,680
P_2O_5	2,131	2,131	—	—
Al_2O_3	12,947	—	13,376	8,403
Fe_2O_3	11,126	—	11,505	4,590
FeO	14,441	—	14,920	13,381
MnO	0,576	—	0,600	0,517
CaO	3,261	2,852	0,422	0,452
MgO	6,899	—	7,127	11,056
K_2O	7,043	—	7,276	4,977
Na_2O	2,415	—	2,495	2,198
Li_2O	0,200	—	0,206	0,452
H_2O	3,206	—	3,304	11,441
CuO	0,041	—	0,042	—
PbO	0,011	—	0,011	—
Summa	101,776	4,983	100,000	100,000

Aussordem wurde noch qualitativ nachgewiesen:

As Sb Bi Co Ni (Wo).

Specif. Gewicht:

2,9822.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: MeO_2
	11,39	9,72	20,05
	1	0,85	1,76.

X. Grünlich-weisser Glimmer aus dem Pegmatit von Tröstau bei Wunsiedel, welcher vermuthlich einen Gang im Gneisse bildet.

Die Zusammensetzung dieses Glimmers ist in

	Gewichts-	Atomgewichts-
	Procenten:	
SiO_2 . .	50,106	52,949
TiO_2 . .	0,203	0,127
SnO_2 . .	0,330	0,127
Fl . . .	1,363	4,502
Al_2O_3 . .	26,429	16,360
Fe_2O_3 . .	1,010	0,380
FeO . .	0,589	0,507
MnO . .	1,010	0,899
CaO . .	0,631	0,700
MgO . .	0,963	1,521
K_2O . .	10,509	10,716
Na_2O . .	1,583	1,395
Li_2O . .	1,426	2,980
H_2O . .	1,912	6,721
CuO . .	0.187	0,126
	98,252	100,000

Ausserdem wurde noch qualitativ nachgewiesen:

As Sb Pb Co Bo_2O_3.

Specif. Gewicht:

2,6391.

Sauerstoffverhältniss von	$Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: MeO_2
	6,59	12,71	26,87
	1	1,92	4,07.

Analysen von Graniten des Fichtelgebirges wurden in der Litteratur keine vorgefunden, dagegen sind einige Analysen von Feldspäthen aus granitischen Gesteinen in der geognostischen Beschreibung des Fichtelgebirges von Dr. C. W. Gümbel angeführt, von denen hier zwei aus Lithionitgraniten stammende in Betracht kommen. Dieselben sind auf der folgenden Tabelle I, die eine Uebersicht sämmtlicher Analysen der Granite des Fichtelgebirges gewährt, unter A. und B. aufgeführt.

Die Tabelle II enthält die Analysen von Lithionitgraniten aus dem sächsischen Granitgebiete.

1. Granit vom Altenberger Stockwerk[1]). Feinkörnig, fleischrother Feldspath, sparsam Quarz, schwarzer Glimmer, Zinnstein, Kupfer aus Kupferkies. „Rother Gneiss mit Granitstructur"; Eisenoxyd vorhanden.
2. Granit vom Altenberger Stockwerk[2]) „Zwitter." Quarz, schwarzer Glimmer, kein Feldspath, Zinnstein.
3. Ebendaher[3]) wie 2 und von demselben Ansehen.
4. Granit vom Bühlberg bei Eibenstock[4]). Feinkörnig, Orthoklas, Quarz, Albit, Lithioneisenglimmer, Turmalin, Apatit, Zirkon.

Ferner seien zum Vergleiche auch noch die Analysen der Lithionitgranite aus dem böhmischen Erzgebirge herangezogen, welche auf Tabelle III übersichtlich zusammengestellt sind. Dieselben sind:

1. Grobkörniger Granit[5]) von Karlsbad mit grossen Orthoklaszwillingen.

---

1) Ann. Chem. Pharm. 126. 32. 1863.
2) ibid. wie 1.
3) ibid. wie 1.
4) Erläut. z. geol. Specialkarte Sachsens. Sect. Schneeberg. 1883. 10.
5) J. f. Min. 1865. 244. Th. Scheerer über Karlsbader Granite.

2. Feinkörniger Granit [1]) von Karlsbad, Dreikreuzberg, röthlich, Orthoklas, oft Oligoklas, Quarz, schwarzer und weisser Glimmer.

3. Hirschsprunggranit von Karlsbad [2]), Klein-Versailles. Sehr grobkörnig, durch Orthoklas porphyrartig; Orthoklas, Quarz, schwarzer Glimmer, bisweilen Oligoklas und weisser Glimmer.

4. Karlsbader Granit von Hochstetter [3]). Feinkörnig und porphyrartig, Orthoklas, Oligoklas, Quarz, schwarzer und weisser Glimmer.

5. Granit von Schönlind [4]), Gebirgsgranit. Grobkörnig, Orthoklas, sparsam Plagioklas, schwarzer und weisser Glimmer, ersterer reichlicher; Quarz.

6. Gebirgsgranit von Katzenfels [5]) bei Graslitz. Grobkörnig, Orthoklas, sparsam Plagioklas, Quarz, schwarzer und weisser Glimmer.

7. Erzgebirgsgranit von Platten [6]). Grobkörnig, Orthoklas, sparsam Plagioklas, Quarz, schwarzer und weisser Glimmer, letzterer zurücktretend.

8. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit [7]) von Sandfels bei Streitseifen.

9. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit [8]) von Zettlitz.

10. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit [9]) von Oberrothau.

---

[1]) ibid. wie 1.
[2]) Festschrift etc. 1886. 180 u. 176. Scherer.
[3]) ibid. wie 3.
[4]) Geol. des Böhmischen Erzgebirges. 1876. 20. Laubé.
[5]) ibid. wie 5.
[6]) ibid. wie 5.
[7]) ibid. wie 5.
[8]) ibid. wie 5.
[9]) ibid. wie 5.

11. Feinkörniger Ausscheidungsgranit[1]) (Ganggranit in Granit) von Unterrothau.

12. Feinkörniger Ausscheidungsgranit[2]) (Ganggranit in Granit) von Katzenfeld bei Graslitz. Orthoklas, sparsam Plagioklas, Quarz, schwarzer und weisser Glimmer.

---

[1]) ibid. wie 5.

[2]) ibid. wie 5.

Tabelle I. Granitanalysen

	Fundorte	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O
Granitanalysen	I. Granit vom kleinen Kornberg	74,03	0,27	13,87	0,09	0,95	0,30	0,15	6,14
	II. Granit vom Reuthberge bei Gefrees	71,58	0,31	14,39	1,40	1,27	2,01	0,93	4,85
	III. Granit vom Epprechtstein bei Kirchenlamitz	77,48	0,23	11,84	0,57	1,63	0,43	0,27	3,73
	IV. Porphyrartiger Granit vom Schneeberg	75,25	0,18	13,36	0,28	1,23	0,65	0,02	4,55
	V. Porphyrartiger Granit vom Ströhlenberge bei Redwitz	68,90	0,24	16,80	1,77	1,64	1,80	1,34	3,11
	VI. Frischer Granit von der Luisenburg bei Wunsiedel	71,93	0,27	15,54	0,59	2,10	1,60	0,46	5,30
	VII. Porphyrartiger Granit von Platten in Böhmen	73,70	0,30	13,90	0,56	1,76	0,96	0,36	4,31
Feldspathanalysen	I a. Feldspath aus dem Granit vom kleinen Kornberg	67,24	—	17,35	0,35	—	1,12	—	8,48
	IV a. Feldspath aus dem Granit vom Schneeberg	65,32	—	19,17	0,36	—	1,27	—	10,54
	V a. Feldspath aus dem Granit vom Ströhlenberge bei Redwitz	63,81	—	19,06	0,42	—	0,59	0,05	12,22
	VII a. Feldspath aus dem Granit von Platten in Böhmen	63,99	—	19,53	0,35	—	0,63	—	9,65
	VIII a. Feldspath (Mikroklin) aus dem Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau	65,26	—	20,06	Spur	—	0,85	0,23	8,50
	a. Orthoklas aus dem Pegmatitgange bei der Papiermühle bei Selb	63,74	—	20,93	0,19	—	0,13	0,09	12,64
	B. Feldspath aus Oligoklas Pegmatit von der gleichen Fundstelle wie a	67,70	—	20,99	0,21	—	0,22	0,14	0,54
Glimmeranalysen	Ib. Heller Glimmer aus dem Granit vom kleinen Kornberg	47,95	—	30,26	2,43	3,10	0,98	0,91	10,25
	VIII b. Heller Glimmer aus dem Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau	45,42	—	31,32	1,28	0,93	0,48	0,62	9,15
	IX. Dunkler Glimmer aus Lithionitgranit vom Schönlinder Schlossberg b. Röslau	36,216	—	13,376	11,505	14,92	0,422	7,127	7,276
	X. Grünlich weisser Glimmer aus dem Pegmatit von Tröstau bei Wunsiedel	50,106	—	26,429	1,01	0,589	0,631	0,963	10,509

aus dem Fichtelgebirge.

Na_2O	Li_2O	H_2O	Sonstige Beimengungen	Summa	Spec. Gew.	Sauerstoff-quotient	Sauerstoffverhältnisse von $Me_2O + MeO$	: Me_2O_3	: MeO_2
3,71	Spur	1,17	TiO_2 Fl Cu Ba	100,41	2,6622	0,2263	3,39 1	6,54 2,92	39,40 11,62
3,31	Spur	1,18	Fl Cu Ba	100,92	2,6678	0,2420	3,95 1	7,17 1,83	38,17 9,64
2,48	Spur	1,56	Cu Ba	99,99	2,6649	0,2170	3,24 1	5,73 1,46	41,32 12,75
2,91	Spur	0,64	TiO_2 Cu Ba	98,99	2,6690	0,2222	2,56 1	6,35 2,48	40,13 15,67
3,90	Spur	1,91	TiO_2 Fl Cu Ba	101,17	2,6810	0,3559	4,65 1	8,42 1,80	36,74 7,88
2,61	Spur	0,69	TiO_2 Cu Ba	100,82	2,6639	0,2807	3,29 1	7,47 2,26	38,36 11,64
2,64	Spur	1,22	Ou Ba	99,41	2,6722	0,2532	3,30 1	6,69 2,02	39,50 11,94
5,19	—	0,50	Ba	100,23	2,6153	—	3,53 1	8,25 2,33	35,85 10,13
3,27	—	0,95	Ba	100,88	2,6554	—	3,84 1	9,11 2,37	34,83 9,06
2,56	—	0,55	Ba	99-26	2,5679	—	3,40 1	9,07 2,66	34,04 9,98
4,14	—	0,92	Ba	99,21	2,6273	—	3,76 1	9,27 2,46	34,12 9,06
2,98	—	2,53	—	100,41	2,5744	—	4,79 1	9,42 1,96	34,80 7,25
2,53	—	0,61	—	100,86	—	—	—		
0,65	—	0,47	—	100,92	—	—	—		
2,00	Spur	2,85	Fl	100,76	2,8721	—	6,13 1	14,83 2,41	25,57 4,16
,27	Spur	4,71	Fl	98,28	2,8409	—	6,66 1	16,50 2,47	24,22 3,63
,495	0,206	3,304	TiO_2 1,725 CuO 0,042 SnO_2 0,256 PbO 0,011 Fl 0,525 As Sb Bi MnO 0,600 Co Ni (Wo)	100,00	2,9822	—	11,39 1	9,72 0,85	20,05 1,76
,583	1,426	1,912	TiO_2 0,203 CuO 0,187 SnO_2 0,33 As Sb Pb Fl 1,363 Co Bo_2 O_3 MnO 1,010	98,252	2,6391	—	6,59 1	12,71 1,92	26,87 4,07

Tabelle II. **Analysen von Lithionit-**

Fundorte	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2
1. Granit vom Altenberger Stockwerk	74,68	0,71	12,73	—	3,00	Spur	0,35	0,09	1,5
2. Granit vom Altenberger Stockwerk Zwitter	71,84	0,90	14,40	—	7,00	—	0,79	0,63	0,6
3. Granit wie 2.	71,57	0,52	12,40	—	7,22	—	0,05	1,55	1,6
4. Granit vom Bühlberg bei Eibenstock	77,50	—	14,21		—	—	Spur	0,10	3,3

*) Bei der oberen Zahl ist sämmtliches Eisen al

graniten aus dem sächsischen Erzgebirge.

K_2O	H_2O	Sonstige Beimengungen	Summa	Sauerstoff-quotient*)	Sauerstoffverhältniss*) von $Me_2O + MeO : Me_2O_3 : MeO_2$		
4,64	1,17	CuO 0,50 SnO_2 0,09	99,50	0,199 0,207	2,03 1,36	5,94 6,94	40,11 40,11
2,30	1,11	SnO_2 0,65 CnO Spur	100,29	0,242 0,262	2,62 1,06	6,72 9,05	38,67 38,67
2,80	1,30	SnO_2 0,69 CnO 0,27	99,97	0,228 0,249	2,95 1,35	5,79 8,20	38,38 38,38
4,54	0,20	Li_2O Spur Fl Spur	99,90	—	1,76	—	41,33

Oxyd, bei der zweiten als Oxydul berechnet.

Tabelle III. **Analysen der Lithionit-**

Fundorte	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2
1. Grobkörniger Granit von Karlsbad	74,87	12,00	2,73		0,26	1,09	2.4
2. Feinkörniger Granit von Karlsbad, Dreikreuzberg	74,30	13,55	2,57		0,16	0,50	2,3
3. Hirschsprunggranit von Karlsbad	74,84	12,26	—	2,64	0,26	1,09	2,4
4. Karlsbader Granit von Hochstetten	73,23	15,47	—	3,34	0,24	0,80	1,7
5. Granit von Schönlind	68,49	15,38	3,26	—	1,74	2,64	5,4
6. Gebirgsgranit von Katzenfels bei Graslitz	72,27	13,70	3,11	—	1,59	2,82	1,4
7. Erzgebirgsgranit von Platten	60,58	13,82	2,47	—	2,13	2,14	4,1
8. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit von Sandfels bei Streitseifen	72,91	13,89	0,85	—	0,73	1,52	2,7
9. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit von Zettlitz	72,85	16,17	Spur	—	0,36	—	3,4
10. Kleinkörniger Erzgebirgsgranit von Oberrothau	73,30	15,59	0,99	—	0,09	0,88	1,0
11. Feinkörniger Ausscheidungsgranit von Unterrothau	75,23	15.15		—	Spur	Spur	3,5
12. Feinkörniger Ausscheidungsgranit von Katzenfeld bei Graslitz	74,68	14,25	1,87	—	0,73	2,01	1,6

*) Das Lithion von den Analytikern regelmässig übersehen.

granite vom böhmischen Erzgebirge *).

K_2O	H_2O	Sonstige Beimengungen	Summa	Sauerstoff-quotient	Sauerstoffverhältnisse von $Me_2O + MeO : Me_2O_3 : MeO_2$		
5,73	—	—	99,14	—	—		
5,76	0,11	—	99,18	0,218 0,226	2,33	6,32	39,63
5,73	0,56	—	99,84	0,208 0,215	2,57 1,98	5,72 6,60	39,91 39,91
4,38	0,65	TiO_2 ?	99,81	0,242 0,252	2,25 1,51	7,22 8,33	39,06 39,06
2,26	—	P_2O_5 0,36 SO_3 0,51	100,09	0,303 0,312	3,19 3,24	7,18 8,16	36,53 36,53
3,70	—	P_2O_5 0,36 SO_3 0,56	99,56	0,220 0,228	3,07 2,46	5,40 6,33	38,54 38,54
9,50	—	P_2O_5 Spur SO_3 4,74	99,42	0,343 0,351	4,63 4,14	6,45 7,19	32,27 32,27
3,99	—	SO_3 1,82	98,47	0,228 0,229	2,38 2,21	6,48 6,73	38,89 38,89
4,34	2,84	P_2O_5 Spur	99,98	0,278	1,75	7,55	33,85
4,50	—	SO_3 1,50	97,87	0,252 0,255	1,52 1,32	7,28 7,58	39,08 39,08
4,67	1,19	P_2O_5 Spur	100,07	—	—		
4,52	—	P_2O_5 Spur SO_3 Spur	99,70	0,228 0,235	2,43 2,06	6,65 7,31	39,83 39,83

Vergleicht man zunächst die Analysen der Fichtelgebirger Granite mit den neben in Tabelle II. und III. angeführten Erzgebirgsgraniten, so tritt sofort eine grosse Uebereinstimmung zu Tage. Der Kieselsäuregehalt und Thonerdegehalt schwankt zwischen den gleichen Grenzen, wenn man den Erzgebirgsgranit von Platten (Tabelle III. 7.) ausser Betracht lässt, der sich durch niedrigen Kieselsäuregehalt und sehr hohen Alkaligehalt auszeichnet und in seiner Zusammensetzung eine isolirte Stellung unter den Lithionitgraniten des Erzgebirges einnimmt. Auch das Verhältniss von Natriumoxyd zu Kaliumoxyd ist im Durchschnitt fast das gleiche. Die Kieselsäure schwankt in den untersuchten Fichtelgebirgsgraniten zwischen 68,90 % und 77,48 %, in den angeführten Erzgebirgsgraniten (ausgenommen 7 in Tabelle III.) zwischen 68,49 % und 77,50 %. Der Thonerdegehalt in den Fichtelgebirgsgraniten beträgt 11,84 — 16,80 %, in den Erzgebirgsgraniten 12,00 — 16,17 %. Im Durchschnitt ist das Verhältniss

	von Na_2O : K_2O
in den Erzgebirgsgraniten	1 : 2,03
in den Fichtelgebirgsgraniten	1 : 1,87.

Aus dem Allen geht zur Genüge hervor, dass die Zusammensetzung der Granite des Fichtelgebirges eine grosse Uebereinstimmung zeigt mit der der Granite des Erzgebirges und ist also durch die Resultate der vorliegenden Analysen bewiesen, dass der Einfluss des Erzgebirgssystemes nicht nur in der Richtung der Granitgruppen des Fichtelgebirges bemerkbar ist, sondern auch noch durch die Zusammensetzung der Gesteine eine Bestätigung findet. Ueber den Zusammenhang des Fichtelgebirges mit dem böhmischen Erzgebirge besteht überhaupt kein Zweifel mehr und wird derselbe von C. W. Gümbel[1]) und F. v. Sandberger[2]) ausdrücklich betont.

F. v. Sandberger[3]) schreibt: „Die, man darf sagen, überraschende Uebereinstimmung zahlreicher, in grossen Stöcken auftretender Granite des Fichtelgebirges mit denen des Eibenstock—Karlsbader Gebietes forderte geradezu zu einer neuen Untersuchung

---

[1]) Gümbel, Geogn. Beschreibung des Fichtelgebirges S. 357.

[2]) F. v. Sandberger: Neue Beweise für die Abstammung der Erze aus dem Nebengestein. Verhdlgn. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. Bd. XVIII. 1883.

[3]) ibid. wie 2.

der ersteren heraus. Auch bei diesen ist die Veränderlichkeit in Structur und Korn, mittelgrobkörnig (Gümbels Krystallgranit z. Th.) feinkörnig mit mehr oder weniger reichlich porphyrartig eingewachsenen trefflichen Orthoklaskrystallen, dann in Bezug auf den weissen Glimmer sehr gross. Die accessorischen Bestandtheile sind dieselben wie in dem Eibenstocker Granit, häufig schwarzer, braundurchscheinender Turmalin, seltener Topas, welcher nur in dem grobkörnigen Gesteine des Rudolphsteines in grösserer Menge gefunden wurde."

Im Allgemeinen ist die Zusammensetzung der untersuchten Granite des Fichtelgebirges die normaler Lithionitgranite, als solche charakterisirt durch ihren Gehalt an braunschwarzem Eisenlithionglimmer, der bereits von F. v. Sandberger in diesen Graniten nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung dieses Eisenlithionits (dunkler Glimmer vom Schlossberge bei Röslau Tab. I. IX.) zeigt im Allgemeinen eine nicht verkennbare Aehnlichkeit mit der des Protolithionit genannten Glimmers aus dem grobkörnigen Lithionitgranit vom Eibenstock in Sachsen, der nach Schröder's Analyse folgende Zusammensetzung besitzt. Zum Vergleiche ist die Analyse des Röslauer Glimmers nochmals angeführt:

	Protolithionit vom Eibenstock	Dunkler Glimmer vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau.
SiO_2 . . .	39,042	36,216
TiO_2 . . .	0,569	1,721
SnO_2 . . .	0,223	0,256
Fl . . .	qualitativ	0,525
Al_2O_3 . . .	23,561	13,376
Fe_2O_3 . . .	6,096	11,505
FeO . . .	12,422	14,920
MnO . . .	nicht best.	0,600
CaO . . .	0,781	0,422
MgO . . .	0,966	7,127
K_2O . . .	8,514	7,276
Na_2O . . .	0,713	2,495
Li_2O . . .	3,386	0,206
H_2O . . .	3,245	3,304
CuO . . .	qualitativ	0,042
PbO . . .	—	0,011
	99,518	100,000

Ausserdem wurde in diesem Glimmer von Prof. v. Sandberger noch qualitativ nachgewiesen: As Cu Bi Co Ur Bo.

Besonders bemerkenswerth ist der Gehalt dieser Glimmer an Zinnsäure und schweren Metallen, deren Vorkommen in dem Hauptgesteine des centralen Fichtelgebirges hiemit erwiesen ist, so dass die Abstammung der meisten Zinnsteinvorkommnisse im Fichtelgebirge wohl keinem Zweifel mehr unterliegt, wie dies von Professor v. Sandberger[1]) bereits hervorgehoben wurde, indem er schreibt: „Wen kann es wundern, wenn die Zinnsteinführung ebenso an diese Gesteine (Lithionitgranite) gebunden erscheint, wie an die des Eibenstock-Neudecker Stockes; ist doch der überall in genügender Menge vorkommende Lithionglimmer ganz der gleiche wie dort! Die Auslaugungstheorie erklärt also auch hier in einfachster Weise den so lange räthselhaften Zusammenhang der Zinnsteinvorkommen mit gewissen Graniten des Fichtelgebirges.“

Die beiden weissen Glimmer, der aus dem Granit vom kleinen Kornberge und der aus dem Schriftgranit ähnlichen Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberge bei Röslau, besitzen die Zusammensetzung normaler Kaliglimmer, die geringe Mengen Lithium enthalten. Der gräulich-weisse Glimmer aus dem Pegmatit von Tröstau ist ein Lithionglimmer, der sich ebenfalls durch seinen Zinnsäuregehalt auszeichnet.

Die analysirten Feldspäthe sind Gemenge von Orthoklas mit einem triklinen Feldspathe, in den meisten Fällen Oligoklas. Sämmtliche Feldspäthe enthalten Baryt, ebenso auch die Lithionitgranite, deren Feldspäthe nicht gesondert analysirt wurden, die also ebenfalls Baryt haltige Feldspäthe enthalten, so dass der Baryt eine ziemlich allgemeine Verbreitung in den Lithionitgraniten des Fichtelgebirges besitzt. Der Feldspath aus dem Pegmatitgange vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau (Tab. I. VIIIa.) macht eine Ausnahme, indem er sich bei der mikroskopischen Untersuchung als sogenannter Mikroklin, eingliedriger Kalifeldspath mit Albitlamellen verwachsen, zu erkennen gab.

---

[1]) F. v. Sandberger: Neue Beweise für die Abstammung der Erze aus dem Nebengestein. Verhdlgn. der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. Bd. XVIII. 1883.

Bereits vor einiger Zeit wurde im Laboratorium von Professor Hilger von Dr. K. Lampert[1]) über Verwitterungsproducte des Granites von der Luisenburg im Fichtelgebirge gearbeitet. Von ihm wurden drei Verwitterungsstadien in Untersuchung gezogen. Die am wenigsten verwitterte Probe stellte noch eine compacte Steinmasse dar, die sich jedoch leicht zerschlagen liess, während die beiden andern bereits zu gelbem aus Granitstückchen bestehenden Grus zerfallen waren.

	I.	II.	III.
SiO_2 . .	68,17	66,33	64,07
Al_2O_3 . .	5,80	17,42	18,68
Fe_2O_3 . .	3,90	1,00	1,33
FeO . .	4,46	2,36	2,78
MgO . .	0,21	Spur	0,07
CaO . .	8,62	0,78	0,62
K_2O . .	5,32	5,23	5,06
Na_2O . .	4,70	2,16	2,08
H_2O . .	0,08	4,92	5,72
	101,26	100,20	100,41

Auffallend ist der hohe Kalkgehalt in I. Da der von mir untersuchte Luisenburger Granit, vollkommen frisch, nur 1,6 % enthält und nicht angenommen werden kann, dass Granite von derselben Fundstelle viel variiren können, so muss also diese grosse Menge Kalk durch Infiltration von oben in das Gestein gekommen sein, aus dem es auch wieder sehr rasch verschwindet, wie die unter II. und III. angeführten Analysen zeigen. Ebenso dürfte noch auf den sehr geringen Thonerdegehalt in I. hingewiesen werden, der sehr auffallen muss, da der von mir untersuchte Granit von der Luisenburg (Tab. I. VI.) 15,54 % Al_2O_3 enthält.

Im Allgemeinen ist, wie aus den Analysen hervorgeht, die Verwitterung eine normale. Unter dem Einflusse der Kohlensäure und Sauerstoff haltenden atmosphärilischen Wasser werden die Alkalien, die alkalischen Erden und Eisenoxydul als Carbonate hinweggeführt, Kieselsäure hydratisch abgeschieden, zum Theil ebenfalls durch Alkali haltende Wasser aus den Gesteinen entfernt und Wasser aufgenommen. Die Monoxyde und ein Theil der Kieselsäure

[1]) Agriculturchem. Versuchsstation XXXIII. 161.

gehen also in Lösung und die Sesquioxyde, vorzüglich das Aluminiumoxyd bleiben theilweise an Kieselsäure gebunden zurück. Diese Verwitterungsart führt zum Caolin, dem reinen Thonerdesilicat, welchem meist etwas Eisenoxydhydrat beigemengt bleibt.

Ganz andere Umsetzungsproducte des Granites müssen jedoch entstehen, wenn die atmosphärilischen Wässer, bevor sie an den Granit gelangen, erst andere Gesteine durchdringen und aus diesen Bestandtheile aufnehmen, die dann complicirtere Umsetzungen im Granite hervorbringen, Verhältnisse, die gegeben sind, wenn der Granit von anderen Gesteinen überlagert wird, oder sonst mit solchen in Berührung tritt.

Obwohl nun auch diese Erscheinungen schon vielfachen Studien und Untersuchungen unterzogen wurden und die einschläglichen Verhältnisse ziemlich aufgeklärt scheinen, habe ich es dennoch unternommen, dieser Frage noch einmal näher zu treten, da ich von Herrn Dr. Kellermann und Herrn Apotheker Schmidt aus Wunsiedel, denen ich für ihre freundlichen Bemühungen meinen besten Dank ausspreche, ein Verwitterungsproduct erhielt, das als Pinitoid bezeichnet und seinem Aussehen nach diesem ähnlich bei der chemischen Voruntersuchung so grosse Mengen von Magnesia ergab, dass schon dadurch jede nähere Beziehung zu dem von A. Knop[1]) beschriebenen und Pinitoid genannten Umwandlungsproducte des Feldspathes ausgeschlossen war.

Das Umwandlungsproduct stammt vom Ströhlenberge bei Redwitz, die Fundstelle wurde durch den Bau eines Strassentunnels, der unter dem Bahnkörper wegführt, aufgeschlossen. Es stossen hier Granit und Dolomit zusammen und ist unzweifelhaft dadurch diese eigene Umwandlung des Feldspathes und zuletzt der ganzen Masse des Granites bedingt. Die am weitesten entfernt von der Berührungszone entnommenen Proben zeigen den Granit und ebenso den in demselben enthaltenen Feldspath noch vollkommen frisch und unverändert. In der gleichmässig feinkörnigen Grundmasse, aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Granites zusammengesetzt, finden sich grössere Feldspathkrystalle eingelagert, Orthoklas und reichlicher Oligoklas; lichtgrauer Quarz, häufig in grösseren Putzen beisammenliegend; durch die ganze Gesteinsmasse ziemlich gleich-

---

[1]) J. f. Min. 1859. 569.

förmig vertheilt dunkler Glimmer und sehr geringe Mengen eines hellen Glimmers. Die grossen Orthoklaskrystalle sind durch ihre ganze Masse vielfach mit dunkeln Glimmerblättchen durchsetzt und zeigen diese letzteren nicht selten eine zonige Anordnung, auch auf der Oberfläche der Krystalle sind sie reichlich vorhanden. Näher nach der Grenze zu beginnt die Einwirkung zunächst auf den Feldspath, der sich äusserlich in eine schmutzig grüne Masse umwandelt, während der innere Kern noch vollständig weiss und intact bleibt. Allmählig schreitet diese Umwandlung immer weiter nach Innen fort, dehnt sich auf die übrigen Bestandtheile des Granites aus und ergreift schliesslich die ganze Masse des Gesteines, bis dieselbe vollständig in eine gleichförmig gelbliche oder schmutzig lauchgrüne, weiche, in Wasser knetbare, äusserlich Steinmark oder Speckstein ähnliche Substanz umgewandelt ist, die sich mit dem Messer schneiden lässt und in der sich nur einige Quarzkörnchen und wenige dunkle Glimmerschüppchen befinden.

Aus dieser weichen Masse lösen sich die grösseren Feldspathkrystalle, ihrer äusseren Form nach noch vollkommen erhalten, leicht heraus und lassen selbst noch die Zwillingsbildungen auf's schärfste erkennen. Ihre Masse dagegen ist vollständig in jene grünliche Substanz umgewandelt, hat jede Spur von Spaltbarkeit verloren, zeigt sich jedoch noch ebenso wie die unzersetzten Feldspäthe mit dunkeln Lithionglimmerschüppchen durchsetzt.

Analoge Vorkommnisse beschreibt Dr. O. W. Gümbel in seiner geognostischen Beschreibung des Fichtelgebirges von mehreren Orten, an welchen Granitgänge Kalk oder Dolomitlager durchsetzen. So schreibt er von dem Granitgang von Stemmas[1]):

„Eine merkwürdige Veränderung hat der Ganggranit erlitten, von welchem der körnige Kalk bei Stemmas in einer schmalen Masse durchbrochen wurde. Welcher Art der Einfluss war, der zuerst in Folge der Berührung im durchbrochenen Kalke und im Ganggranite sich bemerkbar gemacht haben mag, ist durch die nachträglich eingetretenen Umbildungserscheinungen vollkommen verwischt worden. Diese letzteren allein sind es, die uns jetzt vorliegen und die einzelnen Bestandtheile des Granites in eine schmutzig grüne, weiche, Steinmark ähnliche Substanz übergeführt zeigen und zwar in der

---

[1]) Geognost. Beschr. des Fichtelgebirges von Dr. C. W. Gümbel S. 138.

Weise, dass in den äussersten Theilen des Granitganges sämmtliche Gemengtheile, bis auf geringe Spuren von Quarz und Glimmer, in die grünliche Masse umgesetzt sind, während mit zunehmender Entfernung von dieser Grenzregion immer mehr nicht zersetzte Theile hervortreten und schliesslich blos der, wie es scheint, Plagioklas-Feldspath der Umänderung verfallen ist. Die grünliche dem Steinmark und Speckstein ähnliche Substanz ist wahrscheinlich ein Mineralgemenge und besteht nach von Ammons Analyse aus:

SiO_2	44,58
Al_2O_3	24,01
FeO	6,23
MgO	10,78
Na_2O	3,15
K_2O	4,13
H_2O (Glühverlust)	7,26
	100,14

was auf wasserreiche, glimmerfreie Substanz hinweist.“

Eingehendere Untersuchungen wurden von Ad. Schwager[1]) über diese Umwandlungserscheinungen angestellt. Er untersuchte scheinbar noch vollkommen unveränderten Dolomit, dann veränderten Dolomit unmittelbar an der Granitgrenze, ferner umgewandelten Granit unmittelbar an der Kalkgrenze und Feldspath aus dem Granit in unzersetztem Zustande aus grosser Entfernung von der Grenze. Die Resultate dieser Analysen ergeben, dass das vom Ganggranit durchbrochene Gestein ursprünglich aus ziemlich normalem Dolomit bestand, der durch die Einwirkung des Granites und durch spätere Umänderung eine grosse Menge von fremden Stoffen: Kieselsäure, Thonerde, Alkalien, Wasser, aufgenommen, etwas Kalk und Magnesia verloren hat, wogegen aber die ursprüngliche kohlensaure Bittererde — wie directe Versuche gelehrt haben — zum Aufbau eines Bittererdesilicates verwendet worden ist, da das umgeänderte Nebengestein wohl noch kohlensaueren Kalk, aber nur mehr Spuren von kohlensaurer Magnesia enthält. Dem entsprechend hat der unmittelbar angeschlossene Granit Kieselsäure und Alkalien verloren, von Kalk wenig, dagegen eine ansehnliche Menge von Magnesia aufgenommen.

---

[1]) ibid. Seite 373.

I. Veränderter Granit unmittelbar an der Kalkgrenze:
a) Pauschanalyse,
b) der in HCl zersetzte Antheil von 67,33 %.

II. Feldspath aus dem Granit in unzersetztem Zustande aus grösserer Entfernung von der Grenze.

	I. a.	I. b.	II.
SiO_2 . . .	56,68	35,73	65,77
Al_2O_3 . . .	25,64	37,61	20,49
Fe_2O_3 . . .	4,88	6,53	0,18
CaO . . .	0,66	0,97	0,09
MgO . . .	3,01	4,51	0,09
K_2O . . .	0,16	0,23	9,98
Na_2O . . .	0,32	0,56	3,49
H_2O . . .	9,14	13,56	0,38
	100,49	100,00	100,47

Dergleichen Gänge wiederholen sich auch bei Kothigen-Bibersbach im Kalk und Phyllit.

Diese gegenseitige Beeinflussung durch Zersetzungsproducte betont Gümbel[1]), indem er sich dahin äussert, „dass diese Veränderung als eine nachträgliche, durch Wasser bewirkte Contactmetamorphose zu betrachten sein dürfte, wie im Grossen jene der Specksteingräben.“

Welche grossartige hydrochemische Umwandlungen diese Berührungen von Kalk respective Dolomit und Granit hervorgebracht haben, zeigen die ausgedehnten Specksteinlager, die sich überall da finden, wo eben Granit mit dolomitischen oder sonst stark Magnesia haltenden Gesteinen zusammengetroffen. Ueber die genetischen Beziehungen des Specksteins zum körnigen Kalk respective körnigen Dolomit schreibt Gümbel[2]): „Es kann über die Umbildung der Hauptspecksteinmasse aus einem dolomitischen Gesteine nach Art einer Pseudomorphose kein Zweifel aufkommen, weil viele Specksteinstücke noch im Querbruche deutlich das krystallinisch körnige Gefüge des ursprünglichen Dolomites erkennen lassen, während andere kugelige, knollige Massen, um welche sich der Quarz angelegt

[1]) ibid. Seite 343.
[2]) ibid. Seite 172.

hat, auf eine früher vorhandene Magnesitbildung (die Rhomboëderwinkel sprechen für Dolomit)[1] hinweisen. Die speudomorphe Umbildung ist in beiden Fällen nahezu die nämliche. Nur die Frage, woher die Kieselsäure gekommen sei, die bei dieser Pseudomorphosenbildung nothwendig ist, verdient eine nähere Erörterung, da die sämmtlichen bis jetzt aufgestellten Erklärungsversuche (Nauck in Pogg. Ann. — Blum, Pseudom. d. Min. — Schmidt: Die Gesteine des Fichtelgebirges 1850 S. 15 u. 16. Corresp. d. Zool.-Min. Vereins in Regensburg) im Princip zwar übereinstimmen, jedoch die wichtige Rolle übersehen haben, welche der benachbarte Granit gespielt hat. Die Zersetzung des Feldspathes ist es, welche einestheils überschüssige Kieselsäure abgab, anderntheils die thonigen Massen geliefert zu haben scheint, welche die grösseren Specksteinbrocken umhüllen. Auch dürfte das durch die Zersetzung des Orthoklases entbundene Alkali, dem circulirenden Wasser beigemengt, viel dazu beigetragen haben, die an sich schwierige Auflösung oder Umbildung der Bergkrystalle zu befördern.

Ein Beweis für die Mitwirkung des Granites bei der Bildung der Specksteinlager ist das Vorkommen von Mineralien in letzterem, deren Bestandtheile nur aus dem Granite stammen können. So beschreibt F. v. Sandberger[2]) ein sehr interessantes Vorkommen von Kalk- und Kupfer-Uranglimmer im Speckstein von Göpfersgrün, über dessen Entstehung der Verfasser sagt: „Wer die Specksteinlager näher untersucht hat, kann nicht daran zweifeln, dass die Umwandlung des Dolomites zu Speckstein von der Infiltration von Kieselsäure herrührt, welche auf der von Schwartz'schen Grube von zersetztem Lithionitgranit, auf den Laubeck'schen aber von zersetzten Phylliten geliefert wurde. Auf ersterer sind dann zugleich Lösungen von Kupfer, Uran und Calciumphosphat eingedrungen, welche der Glimmer und Apatit des Granites dargeboten haben. Das zuerst räthselhafte Vorkommen der Uranmineralien in dem Speckstein klärt sich hienach in einfacher Weise auf.“ Ueber die Auflösung oder Umbildung der Bergkrystalle äussert sich F. v. Sandberger[3]) in einer Notiz über die Umwandlung von Quarz in Silicate mit Erhaltung

---

[1]) Mittheilung von Herrn Professor v. Sandberger.

[2]) N. Jahrb. für Min. 1886 Bd. I. Uranglimmer im Fichtelgebirge etc. Seite 250.

[3]) N. Jahrb. f. Min. 1867 Seite 833.

der Form dahin, dass ein solcher Process ohne vorherige Ueberführung der krystallisirten Kieselsäure in amorphe, zur Aufnahme von Basen disponirte, nicht möglich sei und findet dies durch das Studium einer schönen Suite von Göpfersgrün, wo das allmählige Matt- und Milchigwerden des Quarzes überaus deutlich hervortritt, bestätigt, während jedoch das Material keine Verfolgung auf chemischem Wege gestattete. Diese gelang dem Verfasser aber sehr gut an einem Stücke der academischen Sammlung von Olomuczan in Mähren, wo die Quarzrhomboëder bis zu sehr verschiedenen Tiefen in eine opake, geblichweisse, an der Zunge klebende Substanz umgewandelt vorlagen, die nur stellenweise Anlage zu fasriger Structur zeigten. Die qualitative Analyse ergab vorwiegend Kieselsäure (quantitativ bestimmt 98,25 % und 98,06 % SiO_2), dann Wasser, Thonerde, Kalk und minimale Mengen von Magnesia. Nach zehnstündigem digeriren mit concentrirter Kalilauge in einer Silberschaale waren 32,1 % des Minerals gelöst. Eine Bestimmung des specifischen Gewichtes[1]) ergab für den frischen Quarz 2,654, für das Umwandlungsproduct 2,680. Die Härte des frischen Quarzes war 7 die des Umwandlungsproductes 2,5. Auch die mikroskopische Untersuchung ergab amorphe Kieselsäure. Die Paramorphosen[2]) von Olomuczan sind demnach amorphe Kieselsäure, welche an verschiedenen Stellen schon verschiedene grosse Quantitäten von Wasser und Basen aufgenommen hat. Das Trübwerden der Quarze ist in seiner Bedeutung nachgewiesen und die Beobachtung von Jenczsch über die Umwandlung von Chalcedon in amorphe Kieselsäuze kann ebenfalls nur als Bestätigung der hier entwickelten Ansicht aufgefasst werden. Verfasser betrachtet jedoch Breithaupt's Alumocalcit und manche Basen enthaltende Halbopale, die später durch Austritt derselben und theilweise Auflösung der amorphen Kieselsäure durch alkalische Flüssigkeit zu „Schwimmstein" werden, nicht als analoge Körper, ist vielmehr der Ansicht, dass es sich hier um gallertartige Kieselsäure handelt, welche Basen bei ihrer Ausfällung mit niedergerissen hat.

F. v. Sandberger[3]) beschreibt eingehend interessante Pseudomorphosen von Quarz und dem ja auch sonst so häufig als sesundäre

---

[1]) F. v. Sandberger, N. Jahrb. f. Min. 1870 Seite 588.
[2]) F. v. Sandberger, N. Jahrb. f. Min. 1867 Seite 834.
[3]) N. Jahrb. f. Min. 1885 Bd. I Seite 185.

Substanz auftretenden Albit nach Walkspath aus einer Quarzdruse aus Dolomit vom Strehlaberge bei Redwitz unweit Wunsiedel. Da der Dolomit, wie auch sonst im Fichtelgebirge im Phyllit liegt, dürften die Bestandtheile des Albits wohl aus diesem ausgelaugt und in die Drusen geführt worden sein.

Dass auch ein Uebergang des Feldspathes in Pinitoid im Fichtelgebirge häufig angetroffen wird, kann bei der grossen Verbreitung dieser Umwandlungsform nicht wundern; im Gegentheil macht doch nach Gümbel diese grünliche Umwandlungsmasse ein charakteristisches Zersetzungsproduct eines Ganggranites des sogenannten Steinachgranites aus und findet sich an vielen Orten.

Von Analysen ist nur eine bekannt, nämlich die des Pinitoides [1]) vom Gleisinger Fels als Umwandlungsproduct des Oligoklases im Granit:

SiO_2 . . .	45,24	
Al_2O_3 . . .	29,96	
Fe_2O_3 . . .	3,16	
MgO . . .	1,15	spec. Gew.
CaO . . .	1,44	2,81
Na_2O . . .	2,15	
K_2O . . .	10,13	
H_2O . . .	6,24	
P_2O_5 . . .	0,32	
	99,79	

In der Litteratur sind noch manche ähnliche Vorkommnisse von anderen Fundorten beschrieben und ist im Folgenden noch eine kurze Zusammenstellung dieser verschiedenen Untersuchungen gegeben.

Zunächst ist eine Abhandlung von R. v. Drasche [2]) über eine pseudomorphe Bildung nach Feldspath zu erwähnen. Der Fundort ist ein Steinbruch beim Orte Plaben in Böhmen. Es ist halbkrystallinischer Kalk, welcher dem dort anstehenden Gneise eingelagert ist. Der Kalk enthält viel Feldspathmasse in sich eingeschlossen und in ihm kommen jene merkwürdigen Umwandlungsproducte vor. Dieselben bilden bis 4 Kubikfuss grosse, glatte,

---

[1]) A. Hilger, J. Min. 1879. 129.
[2]) Jahrb. f. Min. 1873 Seite 957.

rundliche Massen eines grünen Minerales, welche an der Oberfläche meist striemig und mit Phlogopitblättchen bedeckt sind. In den meisten Fällen findet man beim Zerschlagen der rundlichen Massen einen weisslichen oder gräulichen Kern von meist ellipsoidischer Gestalt, oft auch mehrere solcher Kerne, durch die grüne Masse von einander getrennt.

I. Analyse des weissen Kernes.

II. Analyse des äussern grünen Theiles.

	I.	II.
Spec. Gew.	2,68	2,81
SiO_2 . . .	60,49	34,63
Al_2O_3 . . .	24,33	17,13
FeO . . .	—	1,61
CaO . . .	4,07	—
MgO . . .	1,46	33,68
K_2O . . .	4,23	—
Na_2O . . .	5,04	—
Glühverl. . .	1,69	13,93
	101,31	100,68

I. zeigt die Zusammensetzung eines Feldspathes, der sich im Allgemeinen der Formel des Andesins nähert, aber durch seinen hohen Kaligehalt ausgezeichnet ist. Der hohe Magnesia- und Wassergehalt deuten an, dass er bereits nicht mehr intact ist.

II. ist in seiner chemischen Zusammensetzung derjenigen der Pennine und des Pseudophits sehr ähnlich, doch hat es einen höheren Gehalt an Kieselsäure und Wasser. Verfasser bezeichnet es als Pennin artiges Mineral.

Eine weitere Untersuchung über eine Feldspathmetamorphose von Ckyn in Böhmen liegt von V. v. Zepharovich[1]) vor. Sie stammt ebenfalls aus einem Kalkbruche, in dem sich Graniteinlagerungen finden, und ist ebenfalls unzweifelhaft eine Feldspathmetamorphose, sonst dem von Plaben analog im Vorkommen. Es lässt sich die Umwandlung schrittweise verfolgen und geht dieselbe von aussen nach innen vor sich. Die Analyse ergab folgende Resultate:

[1]) Jahrb. f. Min. 1874 Seite 653.

Spec. Gew. .	2,61
SiO_2 . . .	35,31
Al_2O_3 . . .	18,28
Fe_2O_3 . . .	1,26
FeO . . .	0,83
MgO . . .	31,61
Glühverl. . .	13,26
	100,55

Als Ursache der Umwandlung sind Magnesiabicarbonatwässer angegeben.

In der allgemeinen und chemischen Geologie von Julius Roth finden sich noch eine Anzahl ähnlicher Umwandlungsproducte von Feldspath angeführt. J. Roth schreibt: „Orthoklas und Plagioklase ändern sich unter Abgabe der Alkalien und Aufnahme von Magnesia, mehr oder weniger Eisenoxyd und Wasser in chloritische Verbindungen um, die zum Theil als Pseudophit bezeichnet werden".

Delesse[1]) fand in den mit Magnesiaglimmer umgebenen Orthoklasknauern des Kalkes des Gneises von St. Philippe bei Markirch, Elsass, das Aeussere des Orthoklases längs der Spalten oder die ganze Masse des Orthoklases in ein dichtes, hellgrünes bis grünlich weisses, weiches Mineral verwandelt, welches Delesse als dem Pyrosklerit nahestehend aber aus Orthoklas hervorgegangen betrachtet;

a) ist eine Analyse dieses Minerales von Delesse;
b) eine Analyse von Werwecke[2]).

	a.	b.
SiO_2 . . .	38,39	32,84
Al_2O_3 . . .	26,54	17,34
Fe_2O_3 . . .	—	3,29
FeO . . .	0,59	1,04
MgO . . .	22,16	30,48
CaO . . .	0,67	0,75
H_2O . . .	11,65	2,28*) 12,16**)
	100,00	100,18

[1]) Ann. Min. (4) 20, 155. 1851.
[2]) Abh. z. geol. Specialkarte von Elsass-Lothringen. Bd. I. Seite 455. 1876.
*) bis 200°.
**) beim Glühen.

a) enthält noch Spuren von Chromoxyd, Manganoxydul und Alkali.

Lemberg hat verschiedene Analysen von derartigen Umwandlungsproducten des Feldspathes ausgeführt:

1. Völlig umgeänderten, weichen, schmutziggrauen, specksteinartigen Oligoklas, wie er sich im Serpentin von Zöblitz von kleinen Mengen von Hornblende, Glimmer und Quarz begleitet, findet[1]).
2. Umwandlung der Feldspäthe einer aus Quarz und rothem Feldspath bestehenden Granitader im Serpentin von Waldheim[2]). Sie werden in eine weiche, bröckelige, glanzlose, dunkelbraunrothe oder schmutziggrüne Masse umgewandelt, in der die weisslichen Orthoklase noch ziemlich erhalten sind, ähnlich zusammengesetzt wie 1, aber noch eisenreicher. Die Analyse enthält die Umwandlungsproducte beider Feldspäthe.
3. Dunkle, fettglänzende, mit dem Messer schneidbare Massen aus Orthoklas mit Plagioklas entstanden aus Serpentin von Böhrigen, Sachsen[3]).
4. Dunkelgrüne, weiche, Serpentin ähnliche Massen entstanden aus Feldspath im Serpentin von Waldheim[4]).

	1.	2.	3.	4.
SiO_2 . . .	38,89	30,00	46,08	33,79
Al_2O_3 . . .	10,61	9,32	18,33	16,15
Fe_2O_3 . . .	1,32	5,60	0,26	6,24
CaO . . .	—	0,85	0,62	—
MgO . .	29,74	26,14	28,48	30,36
H_2O . . .	17,57	17,22	15,18	13,46
	98,10	99,13	98,95	100,00

Nachdem im Vorhergehenden das, was aus der Litteratur über Umwandlungsvorgänge des Granites im Fichtelgebirge und ferner das, was über ähnliche Vorkommnisse, wie die untersuchten, an anderen Orten bekannt ist, zusammengestellt wurde, sind nun in

[1]) Zeitschr. d. geol. Ges. 22, 351. 1870.
[2]) ibid. 27, 546. 1875.
[3]) ibid. 27, 542. 1875.
[4]) ibid. 27, 547. 1875.

der folgenden Tabelle die Resultate der Analyse des Umwandlungsproductes des Feldspathes, jener grünlichen Substanz aus dem vollkommen zersetzten Granit vom Ströhlenberge bei Redwitz unweit Wunsiedel gegeben.

I. Pauschanalyse des umgewandelten Feldspathes:

a) das in 1 % Essigsäure während 24stündiger Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur gelöste;

b) das, was aus dem Rückstande von a) durch 10 % Salzsäure bei einstündiger Einwirkung auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wurde. Der Rückstand von der Behandlung mit Salzsäure wurde dann zunächst mit einer Kalilauge, die 20 % Kaliumhydroxyd und 5 % Kaliumcarbonat enthielt, digerirt, um die beim Behandeln mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure aufzunehmen; dieselbe betrug 21,98 %;

c) der bei b) gebliebene Rest mit concentrirter Flusssäure aufgeschlossen.

Spec. Gewicht des Umwandlungsproductes 2,6744.

	I.	a.	b.	c.
SiO_2	30,15	0,10	2,48	—
Al_2O_3	20,67	0,115	14,75	5,84
Fe_2O_3	1,68	0,035	5,78	1,97
FeO	5,50	—	—	—
CaO	Spuren	Spuren	—	—
MgO	28,45	0,34	20,60	7,44
K_2O	1,60	0,14	0,80	0,61
Na_2O	1,77	0,30	0,76	0,64
H_2O	12,02	—	—	—
Summa	101,84	0,93	45,17	16,50

Zum Vergleiche sind in der folgenden Tabelle die Analysen des unzersetzten Feldspathes aus dem Granite vom Ströhlenberge und die des Umwandlungsproductes desselben nebeneinander gestellt und zwar beide wasserfrei berechnet, um constatiren zu können, was und wieviel ein und ausgetreten ist.

	Unzersetzter Feldspath wasserfrei auf 100 berechnet			Umwandlungsproduct wasserfrei auf 100 berechnet
Spec. Gew. .	2,5679	—		2,6744
SiO_2 . . .	64,64	— 31,00	=	33,64
Al_2O_3 . . .	19,29	+ 3,71	=	23,00
Fe_2O_3 . . .	0,43	+ 1,44	=	1,87
FeO . . .	—	+ 6,11	=	6,11
CaO . . .	0,61	— 0,61	=	—
MgO . . .	0,05	+ 31,59	=	31,64
K_2O . . .	12,38	— 10,60	=	1,78
Na_2O . . .	2,60	— 0,64	=	1,96
	100,00			100,00

Wie aus obiger Zusammenstellung hervorgeht, findet eine Zunahme des specifischen Gewichtes statt. Beinahe die Hälfte der Kieselsäure, sämmtlicher Kalk und der grösste Theil der Alkalien, werden hinweggeführt, die Thonerde wird nur wenig vermehrt, dagegen werden grössere Mengen von Magnesia und Eisenoxydul zugeführt und auch der Wassergehalt nimmt sehr beträchtlich zu. Während im Allgemeinen bei der Verwitterung das Natrium viel rascher aus dem Gestein herausgeschafft wird, denn das Kalium sehen wir bei dieser Umwandlung, dass vom Kalium nur etwa noch der siebente Theil vorhanden ist, während vom Natrium nur sehr wenig entfernt wurde.

Um nun zunächst zu entscheiden, zu welcher Klasse von Mineralsubstanzen das Umwandlungsproduct zu rechnen sei, so lassen der hohe Magnesiagehalt, die geringe Menge von Kieselsäure und der bedeutende Wasser- und Eisenoxydulgehalt es als berechtigt erscheinen, auf eine chloritische Substanz zu schliessen, dagegen scheint aber die Anwesenheit der Alkalien zu sprechen. Betrachten wir aber das Umwandlungsproduct, so finden wir dasselbe vollkommen mit dunkeln Glimmerschüppchen durchsetzt, ebenso wie ja auch der unzersetzte Feldspath zahlreiche Glimmerschüppchen

eingeschlossen enthält. Es wurde also, wie es scheint, die Feldspathsubstanz in ein chloritisches Mineral umgewandelt, während der Glimmer fast vollkommen intact blieb.

Nun macht der Gehalt des Umwandlungsproductes an Alkalien keine Schwierigkeit mehr, indem er in dem Vorhandensein von Glimmerschüppchen seine Erklärung findet. Da dieser Glimmer vor dem Löthrohre zu einem dunkeln Glase schmolz und sehr deutliche Lithionflamme ergab, so darf man wohl auch hier mit Recht einen Lithioneisenglimmer annehmen, wie er für sehr viele Granite des Fichtelgebirges charakteristisch ist. Es wurde der Kaligehalt des Umwandlungsproductes nun auf einen Lithioneisenglimmer berechnet und zwar wurde zu dieser Berechnung die Analyse des dunkeln Glimmers, Protolithionit, vom Schönlinder Schlossberge bei Röslau, wie sie auf Tab. I. IX. angegeben ist, herangezogen.

Diese Berechnung ergibt folgendes Resultat:

	Umwandlungsproduct	K_2O auf Glimmer berechnet		Umwandlungsproduct nach Abzug des Glimmers	Dasselbe auf 100 berechnet
SiO_2 . . .	30,15	— 7,96	=	22,19	28,45
Al_2O_3 . . .	20,67	— 2,94	=	17,73	21,03
Fe_2O_3 . . .	1,68	— 1,68	=	—	—
FeO . . .	5,50	— 3,38	=	1,22	1,56
CaO . . .	Spur	—		—	—
MgO . . .	28,45	— 1,56	=	26,89	34,47
K_2O . . .	1,60	— 1,60		—	—
Na_2O . . .	1,77	— 1,77		—	—
H_2O . . .	12,02	— 0,72	=	11,30	14,49
	101,84				100,00

Es bleibt also eine chloritische Substanz von der Zusammensetzung wie oben angegeben, bei der jedoch der niedere Kieselsäuregehalt auffallen muss, abgesehen von dieser Abweichung ist die Uebereinstimmung mit Pseudophit, Klinochlor oder Pennin im dichten Zustande, eine vollständige, denn berechnet man die Atomgewichtsprocente und daraus die Atomverhältnisse der einzelnen Bestandtheile und vergleicht diese mit denen des Pennins oder Klinochlors, Rammelsberg [1]) betrachtet diese beiden Mineralien als von gleicher chemischer Natur, so ergibt sich dies unabweisbar.

[1]) Mineralchemie von Rammelsberg Seite 486.

	Gewichts- Procente	Atomgewichts- Procente
SiO_2 . . .	28,45	20,04
Al_2O_3 . . .	21,03	8,69
FeO . . .	1,56	0,91
MgO . . .	34,47	36,35
H_2O . . .	14,49	34,01
	100,00	100,00

Daraus berechnet sich das Verhältniss von:

$$\frac{MeO}{4,3} : \frac{Me_2O_3}{1} : \frac{SiO_2}{2,3}$$

$$\frac{Meo}{1,9} : \frac{SiO_2}{1}$$

$$\frac{Me_2O_3}{1} : \frac{H_2O}{4,0}$$

Rammelsberg[1]) gibt für Klinochlor im Durchschnitt das Verhältniss an:

	MeO	Me_2O_3	SiO_2	H_2O
	5	1	3	4
gefunden wurde	4,3	1	2,3	4

Nach dem Allen ist es unzweifelhaft, dass hier eine Pseudomorphose von Chlorit, Pseudophit, nach Feldspath vorliegt.

Eine weitere Frage nach der Entstehung dieses Umwandlungsproductes ist einfach zu beantworten, wenn man in Betracht zieht, welche Rolle der Dolomit dabei gespielt hat. Die Kohlensäure und Sauerstoff haltenden atmosphärilischen Wässer haben im Dolomit Magnesia als Magnesiumbicarbonat aufgenommen und kommen so mit dem Granite in Berührung. Dass Alkalisilicate durch Magnesiumbicarbonat haltende Wässer zersetzt werden, hat schon Bischoff[1]) experimentell nachgewiesen und ist es daher begreiflich, wie Wässer, welche dieses Bicarbonat enthielten, die Alkalisilicate in Magnesiasilicate umwandelten und die Alkalicarbonate fortführen konnten. Gleichzeitig mit den Alkalicarbonaten wurde die zum Aufbau des Magnesiasilicates überschüssige Kieselsäure hinweggeführt, wodurch die kieselsäurereiche Feldspathsubstanz in das basische Silicat des

[1]) ibid. Seite 486 und Ergänzungsheft Seite 67.

[1]) Phys. u. chem. Geolog. II. 416.

Chlorites umgewandelt wurde. Das Eisenoxydul stammt aus dem Spatheisenstein, der fast ausnahmslos in Lagen, Putzen, oder Einsprengungen in den Kalk- oder Dolomitlagern enthalten ist und dem die grossen Eisenerzlagerstätten, wie sie gerade auch bei Redwitz vorhanden sind, ihre Entstehung verdanken. Dass der Glimmer, der sich im Feldspath eingebettet findet, bei der Umwandlung fast vollkommen intact blieb, ist sehr bemerkenswerth. Demnach haben also Magnesiumbicarbonat und etwas Eisenoxydulbicarbonat haltende Wässer diese Umwandlung des Feldspathes in chloritische Substanz zu Stande gebracht.

Dass diese Umwandlung eine wechselseitige gewesen und auch der Dolomit dabei nicht unverändert geblieben ist, sondern seinerseits von den Bestandtheilen des Granites wie Kieselsäure, Thonerde, Alkalien und auch Wasser aufgenommen hat, ist begreiflich und möge hier nur, da es an Gelegenheit mangelte, diese Untersuchungen auch auf den angrenzenden Dolomit auszudehnen, auf die bereits oben angeführte Arbeit von A. Schwager, Untersuchungen über den Granitgang in körnigem Kalk von Stemmas, hingewiesen werden und auf das, was C. W. Gümbel über die genetischen Beziehungen des Specksteins zum körnigen Dolomit sagt, was ebenfalls schon weiter oben erwähnt wurde.

Was die oben angeführten ähnlichen Umwandlungen des Feldspathes in chloritische Substanz von anderen Fundorten betrifft, so sind es vor Allen die beiden böhmischen Vorkommnisse von Plaben und Ckyn, welche sowohl in den Bedingungen ihrer Bildung als auch in ihrer chemischen Zusammensetzung eine ziemlich grosse Uebereinstimmung mit dem vorliegend untersuchten Umwandlungsproducte zeigen. Doch zeigen auch diese einen höheren Kieselsäuregehalt, ebenso wie alle anderen angeführten Analysen ähnlicher Umwandlungsproducte. In allen angeführten Fällen jedoch ist die Entstehung dieser Umwandlungsproducte des Feldspathes und der Feldspath haltenden Gesteine von den gleichen äusseren Verhältnissen abhängig gewesen und unter den gleichen Bedingungen gebildet worden, die höchstens ganz geringe Modificationen durch locale Verschiedenheiten erlitten haben. Ueberall ist es Granit oder Granit ähnliches Gestein und in demselben wieder vorzugsweise der Feldspath, der durch Berührung mit Dolomit oder anderen an Magnesia reichen Gesteinen allmählig von den Gesteinsgrenzen ausgehend in diese grünliche chloritische Substanz umgewandelt wird.

Zum Schlusse nun noch einige Bemerkungen über den Gang der Untersuchung.

Es wurde zu sämmtlichen Arbeiten nur gebeuteltes, lufttrockenes Material angewandt.

Die Gesammtmenge der Kieselsäure wurde durch Aufschliessen mit kohlensauerm Natron-Kali, Aufnehmen der Schmelze mit salzsauerm Wasser, Eindampfen und vollständiges Verjagen der Salzsäure auf dem Wasserbade und zum Schluss im Trockenschrank bei 140 ⁰ C. und Wiederaufnahme mit verdünnter Salzsäure und Abfiltriren der hiebei vollständig zurückbleibenden Kieselsäure bestimmt.

Der Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag wurde stets nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst und dann wieder mit Ammoniak gefällt, um etwa im Niederschlage eingeschlossenen Kalk bei der zweiten Fällung im Filtrat zu behalten. Bei der Bestimmung des Eisenoxydes und der Thonerde wurde zunächst das Gesammtgewicht der Ammonfällung genommen, der Niederschlag hierauf wieder gelöst, im Ventilkölbchen mittelst vollkommen eisenfreien Zinks reducirt und das Eisen mit Chamäleonlösung titrirt, die Thonerde aus der Differenz bestimmt.

Das Eisenoxydul wurde in den Gesteinsproben nach dem Aufschliessen mittelst Schwefelsäure (2 Vol. Th. H_2SO_4 : 1 Vol. Th. H_2O) im zugeschmolzenen Rohre mit Kaliumpermanganatlösung titrirt.

Die Bestimmung der Alkalien geschah in einer neuen Gesteinsprobe durch Aufschliessen mit Flusssäure und Verjagen der Flusssäure mit verdünnter Schwefelsäure. Die Aufschliessung ging am glattesten vor sich, wenn die Substanz mit etwa der 4—5 fachen Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wurde, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit dem halben Volum concentrirter Flusssäure versetzt wurde. Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit Chlorbaryum gefällt.

Die Trennung der Chloralkalien von der Magnesia wurde bei geringen Mengen der letzteren durch Glühen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd vorgenommen. Bei grösseren Mengen von Magnesia wurde die Barytmethode angewandt.

Die Chloralkalien wurden nach Feststellung ihres Gesammtgewichtes mittelst Platinchlorid getrennt und das Natrium aus der Differenz bestimmt. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesia wurde die Vorsicht gebraucht, etwa mit den Chloralkalien in Lösung

gegangene Magnesia im Filtrate vom Kaliumplatinchlorid nach Reducirung des Platins und Abfiltriren desselben zu bestimmen und vom gefundenen Natriumoxyd abzuziehen.

Die Wasserbestimmung geschah im Verbrennungsrohr im getrockneten Luftstrom mit vorgelegtem, gewogenen Chlorcalciumrohre.

Die specifische Gewichtsbestimmung wurde mit den feinkörnigen Gesteinsproben in einem kleinen Pyknometer vorgenommen.

Der Nachweis der Schwermetalle und selteneren Elemente wurde zum Theil im Flusssäure-Aufschluss, zum Theil im Aufschluss mit sauerm schwefelsauerm Kali vorgenommen.

Aus der Schmelze der Gesteinsproben mit Monokaliumsulfat wurde durch Aufnehmen derselben mit kaltem Wasser und Kochen der erhaltenen Lösung unter Zusatz von unterschwefligsauerm Natron die Titansäure abgeschieden.

Die Trennung der Zinnsäure von der Titansäure machte speciell bei einem Glimmer, schwarzer Glimmer vom Schönlinder Schlossberg bei Röslau unweit Wunsiedel, grosse Schwierigkeiten. Es wurde die Wahrnehmung gemacht, dass die Zinnsäure sehr grosse Neigung besitzt beim Abscheiden der Titansäure, sowohl im Flusssäure-Aufschluss als im Aufschluss mit Monokaliumsulfat, mit dieser im Rückstand zu bleiben oder auszufallen und so dem Nachweis sich zu entziehen. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um eine vollkommene Scheidung zu erzielen und war dies schliesslich nur durch wiederholtes Schmelzen mit Alkali möglich.

Vom Arsen und Antimon wurde das Zinn möglichst genau als Zinnsäure nach der Schmelzmethode getrennt, von noch geringen Spuren von Antimon durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom. Der Hauptwerth wurde auf die Bestimmung der Zinnsäure gelegt, auch war eine Trennung und Bestimmung von Antimon und Arsen wegen der geringen Mengen derselben nicht möglich.

Die Lithiumbestimmung geschah in den Alkalien. Nach Abscheidung des Kaliumplatinchlorides wurde das überschüssige Platin im Filtrat reducirt, dann filtrirt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkoholäther ausgezogen, die Lösung eingedampft, mit sehr wenig Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung das Lithium mit Ammoncarbonat, das in Stückchen eingetragen wurde, abgeschieden.

Beitrag zur chemischen Kenntniss einiger palaeolithischen Gesteine des Fichtelgebirges

von

Eduard v. Raumer.

Es kann nicht die Absicht sein, bei einer chemischen Untersuchung der Gesteine irgend welcher geologischen Formation auf Grund einiger Analysen weitgehende Schlüsse oder Folgerungen zu bauen.

Ob die chemische Zusammensetzung bei Sedimentärgesteinen irgend welchen Schluss auf das Alter derselben zulässt, ist nach den schon zahlreich vorliegenden Analysen aus den verschiedensten Formationen mehr als zweifelhaft und soll im Laufe der Arbeit noch einmal darauf hingewiesen werden.

Viel wahrscheinlicher ist es, dass ein umfassendes Studium der chemischen Zusammensetzung gerade bei den Kalksteinen allmählig zu einer klareren Vorstellung von der Bildungsweise unserer Kalkgebirge führen wird, und dass Reihen von Analysen in der Aufeinanderfolge der Schichten beobachtet und verglichen, den Process bei der Bildung der Kalksteine, den uns die heutigen Vorgänge im Meere keineswegs sicher erkennen lassen, deutlicher vor Augen führen.

Dass zur Aufstellung irgend welcher Hypothesen aus diesen Resultaten ein reiches Material erst vorhanden sein muss, ist selbstverständlich und soll auch die folgende Arbeit nur ein kleines Glied in der Kette der schon vorhandenen Arbeiten bilden und die Zahl der Einzelbeobachtungen vermehren.

Die Gesteine, welche dieser Arbeit zu Grunde gelegt wurden, sind Kalke aus den obersten Devonschichten und den untersten Kulmschichten des Fichtelgebirges, auf die ich durch die Güte des Herrn Professor Pfaff aufmerksam gemacht wurde. Die Analysen führte ich in dem Laboratorium des Herrn Professor Hilger aus.

Diesen meinen verehrten Lehrern sage ich hiemit meinen Dank für ihren Rath und ihre Unterstützung, die sie mir bei der Durchführung meiner Arbeit zu Theil werden liessen.

Die palaeolithischen Kalke sind im Ganzen noch wenig der chemischen Untersuchung unterworfen worden. Ueber Silurkalke sind zwar eine Anzahl Arbeiten vorhanden, die sich hauptsächlich auf den Silur Böhmens und Norwegens beziehen; Devonkalke sind nur sehr wenig bearbeitet worden. So konnte ich nur die geognostische Beschreibung des Fichtelgebirges von Oberbergrath Prof. Dr. Gümbel benützen, dem die endgiltige Einreihung der bearbeiteten Kalke in das geologische System zu verdanken ist.

Als vergleichendes Material hatte ich eine Arbeit des Herrn Dr. Laible über Silurgesteine Norwegens und Böhmens zur Verfügung, in welcher zugleich die noch vorhandenen Arbeiten über dasselbe Gebiet mir in kurzen Abrissen zugänglich gemacht waren.

In der Umgebung von Hof, vorzüglich im Westen nach der böhmischen Grenze zu, finden sich zahlreiche Aufschlüsse in einem hell- bis dunkelgrauen oder rothen Kalk von krystallinischer, feinkörniger, sehr gleichmässiger Structur und besonderer Festigkeit. Diese Kalke wurden früher theilweise zu Marmorarbeiten im Zuchthause zu St. Georgen verschliffen, jetzt liefern sie nur noch Baumaterial für die nächste Umgebung und zum Theil sehr guten Kalk für die Kalkbrennereien.

Die Hauptaufschlüsse finden sich bei den Dörfern Leimitz, Kirchgattendorf, Trogenau und Regnitzlosau.

Die von mir bereits analysirten Gesteine sind aus den Brüchen von Kirchgattendorf und Trogenau.

Ueber ihre Stellung in der geologischen Schichtenreihe war man lange nicht im Klaren. Die geringe Anzahl charakteristischer Versteinerungen in den Kalken selbst und das noch seltenere Auftreten derselben in den Nebengesteinen hatten eine genaue Bestimmung ihres Alters erschwert.

Ausserdem sind die Schichten dieser Gegend so mannigfaltigen Hebungen, Faltungen, ja selbst Ueberkippungen unterworfen gewesen, dass die Lagerung eine sehr verworrene und schwer zu enträthseln war.

Graf von Münster, der allmählig eine ziemliche Anzahl von Versteinerungen aus jenen Gegenden gesammelt hatte, schied bereits die hellfarbigen Kalke von Gattendorf und Trogenau von den

schwarzen Trogenauer Kalken und theilte jene der cambrischen Reihe zu, die letzteren erkannte er richtig als zur Culmformation gehörig. Murchison und Sedgwick stellten dagegen die hellfarbigen zur devonischen Reihe. Erst Gümbel stellte in mehreren Abhandlungen die Zugehörigkeit der hellgrauen und rothen Kalke zur oberdevonischen Reihe fest und wies die Identität mit den oberdevonischen Schichten anderer Gegenden klar nach.

S. Gümbel, geogn. Beschr. d. Fichtelgeb. 1879, S. 486: „Jetzt besteht kein Zweifel mehr darüber, dass die ganze Schichtenreihe, welcher die Kalklagen angehören, der oberdevonischen Stufe, den sogen. Cypridinensschichten angehört und dass unser Klymenien- und Orthoceratitenkalk ganz genau dem Kramenzelkalk von Nassau und dem rheinischen Gebirge entspricht."

Die schwarzen Kalke auf der Höhe zwischen Gattendorf und Trogenau gehören jedoch, sowohl ihrer ganzen Lagerung nach gemeinschaftlich mit den dort auftretenden Schiefern, die den Lehestener Dachschiefern entsprechen, aber nur spärlich vertreten sind und in einer Ausbildung, die sie zu technischen Zwecken unbrauchbar macht, als auch ihrem palaeontologischen Charakter nach zu der unteren Kulmstufe.

Um eine allgemeine Uebersicht der Lagerungsverhältnisse der untersuchten Gesteine zu erhalten, gebe ich hier die von Gümbel S. 488 aufgestellte Folge der Schichten der Oberdevonstufe des Fichtelgebirges wieder:

Hangendes: Bergkalk und Lehestener Dachschiefer mit Lyditschichten der Kulmformation.

Oberdevonstufe.
1. Oberste Cypridinenschiefer;
2. Obere Reihe der Knollenkalke — obere Cypridinen- und Klymenienkalke;
3. Pflanzengrauwacke mit Quarzadern;
4. Untere Reihe der Knollenkalke — untere Cypridinen- und Klymenienkalke und Orthoceratitenkalk;
5. Griffelförmig brechender, meist hellgrünlich grauer oder röthlicher Thonschiefer und Wetzsteinschichten, stellenweise Tuff- und Schalsteinlagen.

Liegendes: Mitteldevonstufe.

Zur Analyse kamen aus diesen Schichten:

1. Schwarzer Kalk von Trogenau,
2. schiefrige Zwischenlagen im schwarzen Kalk von Trogenau,
3. rother Kalk von Kirchgattendorf,
4. diesem scheinbar aufgelagert grauer Kalk von Kirchgattendorf.

Die Behandlung der Gesteine bei der Analyse war folgende: Das feingepulverte und gebeutelte Material wurde zuerst mit einprocentiger Essigsäure in der Kälte behandelt. Ich liess durchschnittlich 24—36 Stunden in der Kälte stehen und filtrirte kalt ab. Diese Behandlung mit so verdünnter Essigsäure, die bisher noch wenig angewandt wurde, hatte das Angenehme, dass fast nur der kohlensaure Kalk entfernt wurde. Es gingen nur Spuren von Eisen und Thonerde in Lösung, die als Hydroxyde wahrscheinlich im Gestein enthalten waren. Ob die Kohlensäure auf das Eisen mit ausgedehnt werden darf, kann ich nicht bestimmen, da bei der geringen Menge des so gelösten Eisens die Schwankungen bei der Kohlensäurebestimmung sowohl das eine als das andere zuliessen. Kieselsäure wurde in diesen essigsauren Lösungen nicht gefunden.

Die Wichtigkeit dieser Erfahrung ist meiner Ansicht nach nicht zu unterschätzen und ist die Anwendung verdünnter Essigsäure für alle Gesteinsanalysen, sowohl vollständige als auch Pauschanalysen, bei denen nur die Löslichkeit und Unlöslichkeit in verdünnter Säure in Betracht kommt, zu empfehlen. Die bisher übliche Methode der Behandlung mit verdünnter Salzsäure liefert wenigstens in Fällen, bei denen auf irgend welche Silicatformel reflectirt werden soll, durchaus keine genauen Anhaltspunkte, während ich auf diese Weise die Carbonate fast rein von den beigemengten Silicaten, der Kieselsäure und den übrigen Zersetzungsproducten der Gesteine, trennen konnte.

Den unlöslichen Rückstand liess ich mit zehnprocentiger Salzsäure kochen. Bei der Behandlung mit den einzelnen Säuren wurde bei allen Analysen möglichst die gleiche Zeit eingehalten, um immer annähernd die gleichen Zersetzungsstadien in Lösung zu bekommen.

Weiter wurde mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen und schliesslich rauchende Flusssäure angewendet. Bei der letzteren Behandlung bestand die Hauptmasse aus Quarz, der als Fluorsilicium verflüchtigt und aus der Differenz berechnet wurde.

Die Analyse der einzelnen Lösungen wurde im Allgemeinen folgendermassen ausgeführt:

Die Kieselsäure wurde in den einzelnen Lösungen durch Eindampfen auf dem Wasserbad und schliesslich zur Staubtrockne, Ansäuren des eingedampften Rückstandes mit concentrirter Salzsäure, Aufnehmen mit Wasser und Abfiltriren der rein ausgeschiedenen Kieselsäure bestimmt.

In dem Filtrate wurden Eisen und Thonerde mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt, nachdem mit einigen Tropfen Salpetersäure alles Eisen oxydirt war. Der Niederschlag musste meist nochmals gelöst und zum zweitenmal gefällt werden, um den in alkalischer Lösung sich ausscheidenden kohlensauren Kalk zu entfernen, es war dies vorzüglich in den kalkreichen essigsauren Lösungen nöthig.

Da ich nach der qualitativen Vorprüfung auf Mangan nicht Rücksicht zu nehmen hatte, konnte ich diese Art der Abscheidung des Eisens und der Thonerde bei allen Analysen anwenden. Bei den rothen Kalken jedoch, in denen ich nach der Vorprüfung am ersten noch Mangan vermuthen konnte, trennte ich Thonerde und Eisen als basisch essigsaure Salze und versetzte das Filtrat mit Schwefelammonium, erhielt aber keine Manganausscheidung.

War die Menge der Hydroxyde gross genug, so wurde Eisen und Thonerde in den einzelnen Lösungen durch Titriren mit Chamäleon getrennt, bei geringen Mengen wurde die Trennung schliesslich in einer Pauschanalyse vorgenommen.

Der Kalk wurde mit oxalsaurem Ammoniak bei Zusatz von Chlorammonium in ammoniakalischer Lösung gefällt und als Oxid gewogen.

Wenn man keine zu grossen Mengen Kalksalze hat und vorsichtig bei grossem Ueberschuss von Ammonium-Salzen und längerem Stehenlassen bei etwa 40 ^{0} C. arbeitet, ist nach meiner Erfahrung eine doppelte Fällung unnöthig. Ich habe wenigstens nie im Filtrate nach der zweiten Fällung Magnesia gefunden.

Die Magnesia wurde im halben Filtrate von der Kalkfällung bestimmt und zwar mit phosphorsaurem Natron in ammoniakalischer Lösung gefällt als phosphorsaure Magnesia und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen und daraus als Oxyd berechnet.

Zur Bestimmung der Alkalien und Trennung von Magnesia wurden folgende Methoden angewendet:

1. Die Chloride wurden mit zu dem Zweck frisch gefälltem Quecksilberoxyd geglüht und die Magnesia als Mg $(OH)_2$ abfiltrirt.
2. Aus schwefelsaurer Lösung wurde mit Barythydrat gefällt, SO_4 Ba und Mg $(OH)_2$ abfiltrirt und im Filtrate das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt.
3. Nach Entfernung der Ammoniaksalze durch gelindes Glühen setzte ich einige Krystalle Oxalsäure zu den Chloriden und glühte von Neuem; wiederholt man diese Manipulation, so geht das Magnesiumchlorid vollständig in Oxyd über.

Obgleich ich alle diese Reactionen bei jeder einzelnen Analyse mehrmals vornahm, war die Trennung der Magnesia keine vollständige, da immer etwas Magnesiahydrat in Lösung ging, das schliesslich bestimmt und von dem gefundenen Alkali substrahirt wurde.

Die Trennung der Alkalien wurde mit Platinchlorid vorgenommen.

Die Kohlensäure wurde nach Bunsen bestimmt.

Die Wasserbestimmung wurde durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen des Wassers im Chlorcalciumröhrchen ausgeführt.

Bei den Schiefern, die sehr reich an organischer Substanz sind, wurde auch eine Bestimmung des Kohlenstoffes ausgeführt und zwar in folgender Weise:

Ich entfernte mit verdünnter Salzsäure zuerst die Carbonate und verbrannte den Rückstand ebenfalls im Sauerstoffstrome. Die Kohlensäure wurde im Liebig'schen Kaliapparat aufgefangen und gewogen und schliesslich auf Kohlenstoff berechnet.

Die beiliegenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der Analysen.

Es wurden in den Tabellen dem Zweck der Arbeit entsprechend in der Rubrik I die Menge der angewandten Substanz und die absoluten Gewichte der in den einzelnen Lösungen gefundenen Säuren und Basen angegeben.

In der zweiten Spalte sind die Procentgewichte für die einzelnen Lösungen, in der dritten die Procentgewichte der Pauschanalyse enthalten.

Eine vierte und fünfte Reihe gibt das Verhältniss der Atomgewichtsprocente und zwar in IV für jede einzelne Lösung besonders auf 100 berechnet, in V die sämmtlichen Silicate getrennt von den Carbonaten.

Es hatte diese Berechnung zum Zweck, eine leichte Uebersicht des Verhältnisses der Säuren und Basen zu erlangen. Während man früher meist das Sauerstoffverhältniss der Säuren und Basen berechnete und daraus auf die Art der Verbindung schloss, ob z. B. ein saures, neutrales oder basisches Silicat vorlag, schlug Professor Nies in Hohenheim vor, auf Atomgewichtsprocente zu berechnen, die das Verhältniss der Säuren und Basen fast ebenso übersichtlich vor Augen führen und andrerseits den Vortheil gewähren, bei etwaiger Aufstellung einer Formel für die analysirte Verbindung die Handhabung des Stoffes zu erleichtern.

Trogenauer Schiefer.

Substanz 1,3190 gelöst in		Absol. Gew.	Proc.-Gew.	Pauschanalyse in Procenten		Atomgewichtsprocente für die Einzeln-Lösungen		Atomgew.-proc. f. d. Summe d. Silicate
Essigsäure 1 %ig	Fe_2O_3	0,0026	0,197	SiO_2	26,973	CaO	49,99	—
	Al_2O_3	Spuren	Spuren	Fe_2O_3	3,512	MgO	—	—
	CaO	0,2595	19,749	Al_2O_3	17,644	CO_2	49,99	—
	MgO	Spuren	Spuren	CaO	20,361	S	99,98	18,34 H_2O
	CO_2	0,2046	15,517	MgO	3,170	SiO_2	29,313	49,33
	Summa	0,4667	35,463	Na_2O	4,865	Fe_2O_3	9,424	1,90
				K_2O	2,605	Al_2O_3	30,271	16,15
in HCl 10 %ig	SiO_2	0,0386	2,926	CO_2	15,517	CaO	2,795	0,95
	Fe_2O_3	0,0331	2,515	H_2O	3,486	MgO	20,287	7,50
	Al_2O_3	0,0683	5,171	C	2,272	Na_2O	4,073	7,41
	CaO	0,0035	0,265	SO_3	0,411	K_2O	3,833	0,19
	MgO	0,0178	1,348	Summa	100,816	Summa	99,996	101,77
	Na_2O	0,0056	0,424					
	K_2O	0,0080	0,606					
	Summa	0,1749	13,255					
Aufschluss mit H_2SO_4	Fe_2O_3	0,0060	0,457			Fe_2O_3	1,25	
	Al_2O_3	0,1563	11,847			Al_2O_3	53,65	
	CaO	0,0022	0,166			CaO	1,34	
	MgO	0,0150	1,141			MgO	13,09	
	Na_2O	0,0455	3,456			Na_2O	25,69	
	K_2O	0,0143	1,090			K_2O	5,28	
	Summa	0,2393	18,157			Summa	100,30	
Aufschluss mit HFl	SiO_2	0,3175	24,047			SiO_2	89,30	
	Fe_2O_3	0,0045	0,343			Fe_2O_3	0,39	
	Al_2O_3	0,0083	0,626			Al_2O_3	1,22	
	CaO	0,0024	0,181			CaO	0,61	
	MgO	0,0090	0,681			MgO	3,39	
	Na_2O	0,0130	0,985			Na_2O	3,17	
	K_2O	0,0120	0,909			K_2O	1,89	
	Summa	0,3667	27,772			Summa	99,97	
	SO_3	0,0054	0,411					
	H_2O	0,0459	3,426					
	C	0,0299	2,272					
	Summa	—	100,816					

Rother Kalk von Kirchgattendorf.

Substanz 8,5537 gelöst in		Absolutes Gewicht	Procent-Gewicht	Atomgew.-procente d. einzelnen Lösungen	Atomgewichts-procente der Silicate	
Essigsäure 1 %ig	Fe_2O_3	0,0139	0,163	—	SiO_2	68,718
	Al_2O_3	0,0159	0,187	—		
	CaO	4,0627	47,493	49,62	Fe_2O_3	5,520
	MgO	0,0089	0,105	0,15		
	CO_2	3,2282	37,740	50,22	Al_2O_3	15,862
7,3777 = 86,252 %	Summa	7,3296	85,688	99,99	CaO	2,855
					K_2O	0,888
HCl 10 %ig	SiO_2	0,0592	0,692	28,431		
	Fe_2O_3	0,1162	1,359	20,588	Na_2O	6,154
	Al_2O_3	0,1352	1,581	38,235		
	CaO	0,0250	0,292	12,745	Summa	99,997
	MgO	—	—	—		
0,4042 = 4,725 %	Summa	0,3356	3,924	99,999		
H_2SO_4	Fe_2O_3	0,0034	0,099	8,50		
	Al_2O_3	0,0572	0,669	90,95		
	CaO	0,0002	0,002	0,5		
	MgO	—	—	—		
0,0897 = 1,060 %	Summa	0,0658	0,770	99,95		
HFl	SiO_2	0,5906	6,904	93,77		
	Fe_2O_3	0,0157	0,184	0,80		
	Al_2O_3	0,0654	0,765	5,40		
	CaO	Spuren	Spuren	Spuren		
	MgO	—	—	—		
	Summa	0,6717	7,853	99,97		
	K_2O	0,0118	0,139	—		
	Na_2O	0,0437	0,605	—		
	H_2O	0,1595	1,865	—		
	Summa	8,6177	100,844	—		

Trogenauer Kalk.

Substanz 0,913 gelöst in		Absol. Gewicht	Procent-Gewicht
1 % Essigsäure	$(FeAl_2)O_6$	0,0040	0,438
	CaO	0,4712	51,613
	MgO	Spuren	Spuren
	CO_2	0,3688	40,484
	Summa	0,8440	92,535
HCl 10 %ig	SiO_2	0,0095	1,040
	$(FeAl)_2O_6$	0,0053	0,584
	CaO	0,0020	0,219
	MgO	0,0064	0,695
	Summa	0,0232	2,538
H_2SO_4	$(FeAl)_2O_6$	0,0013	0,142
	CaO	0,0013	0,142
	Mgo	0,0006	0,070
	Summa	0,0032	0,354
HFl	SiO_2	0,0324	3,548
	$(FeAl)_2O_6$	0,0033	0,316
	CaO	0,0004	0,043
	MgO	Spuren	Spuren
	Summa	0,0361	3,952
	H_2O	0,0083	0,912
	Summa	0,9148	100,291

Gesammtanalyse in Procenten		Atomgewichtsprocente a. der Silicate	Atomgewichtsprocente b. der Carbonate
SiO_2	4,279	44,654	—
Fe_2O_3	0,471	1,886	—
Al_2O_3	0,930	5,660	—
CaO	51,709	4,402	49,99
MgO	0,705	11,943	—
KCl + NaCl	0,983	—	—
CO_2	40,484	—	49,99
H_2O	0,912	31,446	—
Summa	100,473	99,991	99,98

Grauer Kalk von Kirchgattendorf.

Substanz 3,2714 gelöst in		Absol. Gewicht	Procent-Gewicht
Essigsäure 1 %ig	$(FeAl)_2O_6$	0,0082	0,250
	CaO	1,7210	52,607
	CO_2	1,3477	41,199
	Summa	3,0769	94,056
HCl 10 %ig	SiO_2	0,0072	0,220
	$(FeAl)_2O_6$	0,0373	1,140
	CaO	0,0091	0,278
	Summa	0,0536	1,638
	$(FeAl)_2O_6$	0,0135	0,412
	CaO	0,0015	0,045
	MgO	Spuren	Spuren
	Summa	0,0150	0,457
H_2SO_4	SiO_2	0,0678	2,069
	$(FeAl)_2O_6$	0,0075	0,229
	CaO	0,0027	0,082
	MgO	Spuren	Spuren
	Summa	0,0780	2,380
HFl	K_2O	0,0004	0,014
	Na_2O	0,0266	0,815
	H_2O	0,0319	0,976
	Summa	3,2824	100,336

Atomgewichtsprocente	a. der Carbonate	b. der Silicate
SiO_2	—	51,351
Fe_2O_3	—	4,054
Al_2O_3	—	17,567
CaO	50,08	9,459
CO_2	49,92	—
Na_2O	—	17,567
K_2O	—	—
Summa	100,00	99,998

Die mikroskopische Untersuchung der Gesteine, welche ebenfalls zur Durchführung gelangte, ergab folgendes Resultat:

Die Präparate wurden in der gewöhnlichen Weise dargestellt mit Smirgel auf Glasplatten geschliffen und aufgekittet mit Canadabalsam.

Ich konnte in keinem der Gesteine bei der Untersuchung im polarisirten Licht irgend ein unzersetztes Silicat finden. Die schiefrigen Zwischenlagen waren sehr schwer zu präpariren, da sie durch ihren hohen Kohlenstoffgehalt kaum durchsichtig erhalten werden konnten. Ich versuchte durch grobes Pulverisiren nach Entfernung der Carbonate mit verdünnter Essigsäure die kohligen Bestandtheile mechanisch durch Schlemmen zu entfernen, aber der Rückstand war ebenso undurchsichtig als vorher, auch ein Behandeln mit verdünnter Kalilauge konnte die organischen Beimengungen weder entfernen, noch durchsichtiger machen. So weit nun die geschliffenen Präparate zur Untersuchung geeignet waren, konnte ich hier im krystallinischen Zustande nichts als kohlensauren Kalk und Quarzkörnchen entdecken. Bei einem Schliffe senkrecht zur Schieferung zeigte sich der Kalk in einzelnen Lagen getrennt durch kohlige und thonige Substanzen, diese Lagen bewirken hier die Schieferung.

Dieses Stück war übrigens besonders kalkreich. Es zeigen nämlich diese Schiefer eine ganz ungleiche Zusammensetzung, was sich äusserlich schon daran zu erkennen gibt, dass sie theilweise sehr hart, theilweise wie Kohle zwischen den Fingern zerreiblich sind. An den harten Stellen tritt meist knollige Anschwellung ein und diese Knollen sind sehr reich an kohlensaurem Kalk.

Was mich am meisten wunderte, war, dass ich in keinem Präparate auch nur ein Glimmerblättchen zu finden vermochte. Was die Herstellung der Kalkpräparate betrifft, so ist diese eine bedeutend leichtere wegen der gleichmässigen Zusammensetzung und Festigkeit derselben. Sie erwiesen sich fast durchweg ziemlich feinkörnig und von gleicher Grösse des Kornes. Mit Ausnahme der Ausfüllung organischer Reste und einiger Spalten ist er durch seine ganze Masse ziemlich gleichmässig grau oder roth gefärbt.

Was die graue Färbung anlangt, so möchte ich auf eine Notiz des Dr. Laible mich beziehen, in welcher die Behauptung Petzold's (Journ. f. Chem. 54. Bd. 63) gegenüber Göbel, dass das färbende Princip der palaeolithischen Kalke vorzüglich organische Substanz sei, bestätigt wird.

Göbel hatte nachzuweisen versucht, dass Schwefelkies die dunkle Färbung hervorbringe (Arch. f. Nat. f. Livl., Ehstl., Kurl. I. Serie, Bd. I. Dorpat 1854). Weder Laible noch ich konnten bei den Analysen erhebliche Mengen Schwefel finden, während Kohletheilchen nach der Behandlung mit Säuren genug im Rückstand blieben, um eine Färbung zu erklären.

Die übrigen Beimengungen bestehen in amorphen, unregelmässig zerstreuten Körnchen von Eisenoxyd und Thonerde und in splittrigen, scharfkantigen Quarzkörnchen.

Die Behauptung A. v. Jeostranzeff's (Min. Mitthlgn. von Tschermak 1871), dass die Zwillingsstreifung in den Kalkspathkörnchen ein Vorliegen von Magnesit ausschlösse, da der Magnesit keine Zwillingsstreifung zeige, kann ich mit Dr. Laible nicht gelten lassen, da ich wie jener nur bei wenigen grösseren Kalkspathkörnern eine Zwillingsstreifung bemerkte und demnach Magnesitsubstanz in überwiegender Menge haben müsste, was die Analyse gegentheilig entschied.

Was den palaeontologischen Charakter der Gesteine betrifft, so fand ich die rothen Kalke von Kirchgattendorf sehr reich an Klymenien, die sich schon beim Durchschlagen mit dem Hammer z. Th. als erbsen- bis bohnengrosse kugliche Kerne herausschälen und beim Durchschleifen als solche erkennen lassen.

Merkwürdiger Weise konnte ich in den direct darüber lagernden grauen Kalken aus demselben Bruche keine Klymenien finden.

Die dunkelgrauen Kalke von Trogenau sind durch ihren Reichthum an Foraminiferenschalen, deren man auf jedem Präparate aus den verschiedenen Lagen des Bruches immer mehrere findet und an Productusarten ausgezeichnet und bestimmen dadurch ihr entschieden jüngeres Alter. Die zwischen diesen Kalken lagernden Schiefer lassen aber keine Spuren von Foraminiferen erkennen, was auch Gümbel (geogn. Beschr. d. Fichtelgeb. 1879 S. 298) ebenfalls erwähnt.

Was nun den Vergleich der älteren Silurkalke Norwegens und Böhmens in Bezug auf ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure mit den jüngeren Devon- und Kulmkalken des Fichtelgebirgs betrifft, so sind die Grenzen so schwankend, dass ich auf ein näheres Eingehen verzichte wegen der Erfolglosigkeit eines derartigen Vergleiches.

Schon Professor Pfaff hat in einer Arbeit über Kalke und Dolomite der verschiedensten Formationen darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit der Kalke aus den verschiedenen Formationen, ja der denselben Formationen angehörigen Kalke in sehr weiten Grenzen sich bewege.

Irgend ein Schluss aus diesen Resultaten auf das Alter der Gesteine ist also, wie ich Eingangs schon erwähnte, nicht möglich.

Als Grenzwerthe des Gehaltes an kohlensaurem Kalk fand Laible für seine Silurkalke von Norwegen 38,5 — 49,7 %,
für die böhmischen 42,0 — 96,3 %.

Die grosse Differenz in dem Gehalte an kohlensaurem Kalk von 38,5 — 96,3 beruht in der angeführten Arbeit darauf, dass Laible eine Anzahl kalkhaltiger Schiefer mit in die Vergleichsreihe aufnahm, die aber nach meiner Ansicht besonders aufgeführt sein sollten.

An Magnesia erhält er für die norwegischen 1,6 — 3,7 %,
für die böhmischen 1,2 — 6,9 %.

Von Devonkalken ist bei Gümbel eine Analyse des Herrn Dr. Schwager von Knoten aus dem rothen Kalk von Unterehesberg angeführt (Gümbel, B. d. F., S. 277). Er erhält unlöslich in Salzsäure 22,03 %. Die Lösung in H Cl enthält 4,15 % Fe_2O_3 — 0,64 % MnO — 0,52 % MgO 40,38 % CaO — 31,97 CO_2, also 72,35 kohlensauren Kalk, während meine Analysen aus dem Devonkalk und dem ganz benachbarten Kulmkalk als Grenzwerthe für kohlensauren Kalk 85,2 — 93,8 ergeben, Magnesia aber in quantitativ bestimmbarer Menge nicht enthalten.

Auffallend ist bei den von mir analysirten Kalken das fast gänzliche Fehlen von Magnesia, ein Umstand, der der Annahme der Bildung dieser Kalke durch Organismen günstig wäre, wofür auch bei den Kulmkalken die Anhäufung von Foraminiferenschalen spräche.

Zu einigem Nachdenken gibt auch die Reinheit der Kulmkalke (92,09 % CO_3Ca) trotz der abwechselnden Einlagerung von Schiefern und die verhältnissmässig scharfe Abgrenzung der schiefrigen Zwischenlagen gegen die Kalkbänke Anlass.

Die Kalkbänke sind von ziemlicher Mächtigkeit. Die Einlagerung der schiefrigen Masse ist keineswegs eine regelmässige, so

dass zwischen Bänken von gleicher Dicke immer in gleicher Abwechslung diese Schiefer auftreten. An eine Einschwemmung durch regelmässig wiederkehrende Fluthen ist also kaum zu denken.

Die Schiefer selbst sind nicht reine Thonschiefer, sondern zeigen einen Gehalt von kohlensaurem Kalk von 35,25 % und zwar schliessen sie, ähnlich den benachbarten Lehestener Dachschiefern, an den Uebergangsstellen der Kulmkalke am älteren Gebirgsrande in die schiefrigen Bildungen knollige Kalkconcretionen ein, die an verschiedenen Stellen verschieden reichlich, dem Schiefer ein festeres Gefüge geben, während er da, wo diese Concretionen fehlen, sich mit den Fingern zerreiben lässt.

Der hohe Kalkgehalt dieser Schiefer lässt darauf schliessen, dass die Ausscheidung des Kalkes neben dem Niedersetzen mechanisch eingeschwemmter Thone seinen Fortgang nahm, während die unregelmässig wiederkehrende Einlagerung dieser Schieferschichten, die, nebenbei bemerkt, auch reichliche Pflanzenabdrücke enthalten, vielleicht durch abwechselnde Communication eines benachbarten thonigen Beckens mit dem Kalk absondernden Becken sich erklären liesse, oder durch ungewöhnlich starke Bewegungen auf dem Meeresgrunde selbst, wodurch die mehr an den flachen Ufern abgesetzten mechanisch ausgeschiedenen Theilchen aufgerührt und weiter in die hohe See geführt wurden. Auch ist das plötzliche Verschwinden und Wiederauftauchen von Foraminiferen merkwürdig und lässt auf besondere Eingriffe in die ruhige Entwicklung dieser Schichten schliessen. Der Umstand, dass die Schiefer viel magnesiareicher als die Kalke sind, würde vielleicht die Annahme zulassen, dass die Zersetzung der ursprünglichen Silicate so weit fortgeschritten war, dass eine chemische Absetzung der gelösten Kalkcarbonate vor sich gehen konnte, die Magnesiasilicate dagegen mechanisch suspendirt in noch unverändertem Zustand eingeschwemmt wurden.

Schliesslich möchte ich noch auf den hohen Gehalt dieser Schiefer an Alkalien aufmerksam machen und das merkwürdige Verhältniss zwischen Natron und Kali von 4,8 : 2,6 %, während doch sonst das Kali vorwiegend zu sein pflegt.

Vergleiche ich nämlich dieses Alkaliverhältniss mit dem Alkaligehalt einer Reihe von Analysen des benachbarten Lehestener Dachschiefers, welche von Dr. Mander ausgeführt und von Oberbergdirector von Gümbel (G., B. d. F., Seite 287) citirt wurden, so gibt sich eine auffallende Aehnlichkeit zu erkennen.

Dr. Mander analysirte:

1. Spaltbare Thonschiefer mit organischen Einschlüssen, von blättrigem Bruch und mittlerer Festigkeit aus dem Dachschieferbruch Kiesslich bei Lehesten.
2. Desgleichen wie 1., nur wenig heller.
3. Desgleichen in festen Platten von dunkelschieferblauer Farbe, aus dem alten Bruche.
4. Dünne Platten mit weissen Adern gestreift, sehr gut spaltbar, von grauer Farbe, jedoch schon in Verwitterung begriffen, an den Klüften aus dem alten Bruche.
5. Kleine, lockere, sehr zerreibliche Stücke, grau, in der Verwitterung weit fortgeschritten, die innere Masse jedoch noch fest, aus dem alten Bruche.
6. Schieferplatte von bedeutender Festigkeit und dunkelblauer Farbe, aus dem alten Bruche.
7. Schwartenschiefer, dünne, feste Platte von hellgrauer Farbe.
8. Schieferplatte, seit 1563 auf dem Dache der Feste Heldburg gelegen, ohne Spuren von Verwitterung zu zeigen.

Er fand in diesen Schiefern folgendes Verhältniss von Kali und Natron:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Kali:	1,266	1,722	1,033	1,063	1,753	1,11	1,588	1,328
Natron:	3,566	3,844	3,545	0,391	2,950	2,60	3,572	2,372

Also fast durchgehends einen bedeutend höheren, ja 2 bis 3 fach so hohen Gehalt an Natron als an Kali.

Ganz ähnlich sind die Verhältnisse in den von mir untersuchten Zwischenlagen.

Der bedeutend höhere Gehalt an Kalkcarbonat lässt eine Vergleichung der übrigen Bestandtheile nicht zu, doch glaube ich, dass diese Verwandtschaft mit den Lehestener Dachschiefern nicht ohne Bedeutung ist.

Zum Schlusse wurde auch die Prüfung dieser Kalke auf schwere Metalle vorgenommen.

Zu diesem Zwecke wurden natürlich grössere Mengen der Gesteine pulverisirt, mit Salzsäure und Salpetersäure behandelt und der unlösliche Theil mit Fluorammonium und conc. Schwefelsäure aufgeschlossen. Um etwa gebildetes schwefelsaures Blei in Lösung zu bekommen, wurde der Rückstand, der aus organischer Substanz und Quarz bestand, mit ammoniakalischem weinsauren Ammoniak digerirt und das Filtrat zur übrigen Lösung gegeben. Die beiden angesäuerten Lösungen wurden mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und beide Niederschläge auf dem Filter vereinigt.

Darauf wurde der Niederschlag mit Schwefelammonium behandelt, welche Lösung weder Sb, As, noch Sn erkennen liess.

Der in Schwefelammonium unlösliche Theil wurde darauf mit conc. Salpetersäure gelöst. Der Filterrückstand wurde übrigens auch hier wieder mit weinsaurem Ammoniak behandelt und mit H_2S gefällt, um auf Blei zu prüfen.

Die salpetersaure Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure, das Filtrat hievon mit einigen Tropfen HCl versetzt, nachdem es fast völlig eingedampft war. Es fand sich kein Silber, wohl aber trat beim Eingiessen der conc. Lösung in Wasser zuerst eine milchige Trübung ein und setzte sich nach 24 Stunden ein weisser Niederschlag von Wismuthoxychlorid ab. Das mit Cyankalium versetzte Filtrat gab mit H_2S kein Cadmium, dagegen war in allen Fällen Kupfer nachweisbar.

Nun wurde das Filtrat des ursprünglichen H_2S Niederschlags mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Die ausgewaschenen Schwefelmetalle wurden einer eingehenden Prüfung unterzogen, wobei sich Co, Ni neben Eisen erkennen liess.

Ich fand bei diesen Versuchen:

Rother Kalk von Kirchgattendorf.

Cu quantit. bestimmbar.

Co Spuren.

Im grauen Kalke von Kirchgattendorf:

	I. in 54 Gr.		II. in 69 Gr.
Cu	quantit. bestimmbar		ebenso wie in I
Bi	Spuren		Spuren
Pb	Spuren	Pb	Spuren
Co	Spuren	Co	Spuren
Ni	O		Spuren.

Ueber die chemische Zusammensetzung der obersten Keuperschichten bei Erlangen

von

H. Hagemann.

Unweit des Dorfes Marloffstein, am Abhange einer nördlich von Erlangen sich hinziehenden, lias-gekrönten Höhe, findet sich ein hübscher Aufschluss jener Schichtenreihe, welche nach unten von Keupersandstein begrenzt, oben sich in den Jura fortsetzend, ein Aequivalent der fossilienreichen Bonebedgruppe Schwabens bildet. In Schwaben hat eine mehrere Zoll mächtige Zahn- und Knochenbreccie, einem Systemé feinkörniger Sandsteine und grauer Thone auflagernd, der ganzen Gruppe den Namen gegeben. Auch jene Sandsteine bergen Thierreste; sie unterscheiden sich durch Beschaffenheit und Einschlüsse wesentlich von den unterliegenden Keupersandsteinen, so dass man versucht hat, die ganze Gruppe von der Trias abzulösen und zum Jura zu stellen, oder wenigstens als selbstständiges Glied in der Reihe der Flötzformationen zu betrachten.

In Frankreich fehlt die Bonebedschichte. Die feinkörnigen Sandsteine und Thone sind auch hier entwickelt und leicht und sicher von den Keupergesteinen der Umgegend zu unterscheiden. Die Thone sind überdies lange bekannt als Fundstätte prächtig erhaltener Pflanzenreste, besonders der höheren Kryptogamen und Coniferen. Unter den Aufschlüssen stehen die bei Baireuth, Strullendorf bei Bamberg, Marloffstein oben an. Der Steinbruch hinter dem Dorfe Marloffstein zeigt folgendes Profil:

1. Auf weissem grobkörnigen Keupersandstein, der nach oben durch Aufnahme von viel Glimmer schieferig wird, lagert ein gelblichgrauer Sandstein von äusserst feinem Korn, mässig viel Glimmerblättchen, besonders auf den Ablösungsflächen, zeigend.
2. Ihn bedeckt ein bläulichgrauer, magerer, dünngeschieferter, leicht zerbröckelnder Thon, der bekannte Pflanzenthon.
3. Auf diesen Schieferthon folgt wieder ein Sandstein von lichter Färbung, feinstem Korn und Glimmerblättchen, im äussern Habitus dem ersten gleichend.
4. Durch eine dünne Thonlage scharf abgegrenzt, erhebt sich darüber eine mächtigere Bank eines braungelben bis rostbraunen, stark eisenhaltigen Sandsteines von wesentlich anderer Beschaffenheit; von grobem, unregelmässig geformten Korn, geringer Härte; rundliche Kalkgeoden bis zur Haselnussgrösse in sich schliessend. Man stellt ihn bereits zum Lias (α u. β Qu.).
5. Es folgen endlich graue Liasthone mit braunrothen Einschlüssen.

Von chemischen Untersuchungen über diesen Horizont ist bekannt eine Analyse von P. Reinsch (chem. Untersuch. der Glieder der Lias- und Jura-Formation in Franken. Leonhard u. Bronn, Jahrb.): Sandstein von Marloffstein:

In 100 Theilen des Sandsteines sind enthalten:

Rieselerde	71,724
Thonerde	23,001
Kohlensaure Kalkerde . .	0,597
Wasser	4,676
	100,000

Die chemische Untersuchung dieser Gesteine wurde in der Weise durchgeführt, dass zunächst die Pauschanalyse durchgeführt wurde, ausserdem auch die salzsaure Lösung, der Aufschluss mit Schwefelsäure, sowie auch das hiebei zurückgebliebene Material mit Flusssäure behandelt wurde. Die Resultate dieser Arbeiten sind folgende:

A. Pauschanalysen.

	Sandstein I.	Thon II.	Sandstein III.	grobkörniger Sandstein*) IV.	
Fl_2O_3 . .	3,163	2,971	2,401	9,73	ferner 1,75 FeO
Al_2O_3 . .	8,401	22,480	20,634	0,31	
CaO . .	1,097	0,858	0,564	26,46	
MgO . .	0,756	1,074	0,606	3,23	
K_2O . .	3,493	4,114	3,622	0,16	
Na_2O . .	6,794	4,044	7,932	0,30	
NaCl . .	0,090	0,088	0,093	0,02	HCl
SO_3 . .	0,097	0,194	0,232	Spur	
P_2O_5 . .	0,742	Spur	0,880	Spur	
SiO_2 . .	67,402	52,907	53,802	27,54	
H_2O . .	7,640	11,275	8,550	2,85	
C . . .	—	0,849	—	—	
CO_2 . .	—	—	—	26,82	
	99,675	100,854	99,366	99,17	
Silicat-quotienten	0,73	0,59	0,59	0,42	

B. Partialanalysen.

	I.	II.	III.
a) salzsaure Lösung:			
Fe_2O_3 . . .	0,721	0,859	0,869
Al_2O_3 . . .	—	0,796	7,112
CaO . . .	0,627	0,477	0,442
MgO . . .	0,174	0,412	0,244
K_2O . . .	0,273	1,45	0,088
Na_2O . . .	0,226	0,328	0,224
SiO_2 . . .	0,282	0,573	0,835
hydr. SiO_2 .	16,112	2,324	6,065
SiO_2-Rest . .	51,008	50,01	46,902
ClNa . . .	0,09	0,088	0,093
SO_3 . . .	0,097	0,194	0,232
P_2O_5 . . .	0,742	Spur	0,88
H_2O . . .	7,64	11,275	8,55
C . . .	—	8,849	—

*) Analysirt von Eduard v. Raumer.

	I.	II.	III.
b) mit H_2SO_4 zersetzter Theil:			
Fe_2O_3 . . .	1,721	1,508	1,09
Al_2O_3 . . .	8,401	21,684	13,522
CaO . . .	0,188	0,223	0,122
MgO . . .	0,26	0,458	0,206
K_2O . . .	2,57	1,996	3,142
Na_2O . . .	6,13	2,856	7,474
c) mit Flusssäure aufgeschlossen:			
Fe_2O_3 . . .	0,721	0,604	0,442
Al_2O_3 . . .	—	—	—
CaO . . .	0,282	0,158	—
MgO . . .	0,312	0,204	0,156
K_2O . . .	0,65	0,668	0,392
Na_2O . . .	0,438	0,86	0,284
	99,675 %	100,854	99,366

hydr. SiO_2 der Kürze halber = Kieselsäure mit kohlensaurem Natron Kali ausgezogen.

Auffallend ist das gänzliche Fehlen der Thonerde in der salzsauren Lösung von Gestein I. Ebenso fehlt in den Gesteinen die Kohlensäure.

Gestein 1 und 3 sind glimmerig-thonige Sandsteine von äusserst feinem Korn. Man bedarf der Loupe, um Quarzkörner und bindende Substanz auseinander zu halten. Ueber die Natur des Bindemittels geben die Resultate der Analyse Anhaltspunkte. Der mit Schwefelsäure und mit Flusssäure behandelte Theil der Substanz zeigt neben der Thonerde einen hohen Gehalt an Alkalien, was darauf schliessen lässt, dass es der Hauptsache nach Thonerde-Alkali-Silicate sind, die das Ausfüllungsmaterial zwischen den Quarzmassen bilden.

Ueber Lössbildungen und deren Bedeutung für die Pflanzencultur

von

Max Bömer.

I. Die chemische Zusammensetzung der Lössbildungen.

Die Lössbildungen, jene Bildungen aus der jüngsten Dilluvialzeit, vorwiegend aus innigen Gemengen kohlensauren Kalkes in fein zertheiltem Zustande mit eisenhaltigem Thone und feinen Quarzkörnchen bestehend, von lichtgelb-brauner Farbe, denen oft mergelartige Einschlüsse, die sogen. Lössmännchen, eigenthümlich sind, ebenso charakterisirt durch Leitfossilien aus der Ordnung der Landschnecken (Pupa muscorum, Succinea oblonga, Helix hispida), u. A., haben schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit des Agriculturchemikers in Anspruch genommen.

Die grosse Verbreitung des Lösses zeigt sich besonders im Rhein- und Donauthale, nicht minder an den Thalgehängen der Elbe, des Main, der Saale, des Neckar, Mulde etc., wo derselbe meistens auf Sand- und Kiesablagerungen aufliegt, jedoch auch vielfach direct auf krystallinischen und Sedimentärgesteinen gelagert ist. Ueberall dort, wo derselbe sich reichlich vorfindet, herrscht üppige Vegetation, und beweisen die statistischen Erhebungen jener Gegenden, dass dort, wo Lössbildungen an der Ackerkrume Theil nehmen, unsere Culturpflanzen mit Erfolg gedeihen. Ein Blick auf die bis jetzt vorliegenden Resultate der chemischen Untersuchung ächter Lössproben beweist das eben Erwähnte und gibt uns Aufschluss über die Bedeutung dieser Dilluvialbildungen bei der Ernährung unserer Culturpflanzen. Einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der Lössbildungen und deren Bedeutung zu liefern,

beabsichtigen nachstehende Mittheilungen, welche die Resnltate einer Versuchsreihe einschliessen, dazn bestimmt, weitere Beiträge zur chemischen Kenntniss der Lössbildungen zn liefern, nicht minder deren Absorptionsverhältnisse im Vergleiche mit anderen Bodenarten und Verwitterungsprodncten kennen zn lernen.

Die ersten Beiträge znr Kenntniss des Löss liefert uns Bischoff in seinem Lehrbuch der chemisch-physikalischen Geologie [1]).

Derselbe vergleicht den Absatz des Rheines im Bodensee mit demjenigen dieses Flusses in seinen Thälern und Nebenthälern, welcher den Namen Löss führt, und der bis zu Höhen von 300 Fnss über den Rhein aufsteigt.

Die Zusammensetzung des Rheinschlammes im Bodensee mag dnrch folgende von Bischoff ausgeführte Analysen klar gelegt werden; das Material zn denselben ist im September des Jahres 1851 dem jüngsten Absatze des Flnsses im Delta des Bodensee's entnommen.

Analyse:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	H_2O	Verlust
I	50,14	4,77	2,69	0,35	0,77	0,34	0,55	0,54	30,76	1,24	5,20	0,99	1,66
II	83,36	7,93	4,47	0,58	1,28	0,57	0,91	0,90	—	—	—	—	—

II ist = I nach Abzug der Carbonate.

Nach dem Trocknen bildete er ein sehr feines, graues, sandartiges Pnlver ohne allen Znsammenhang mit Quarzkörnchen und Glimmerblättchen etc., das mit Säuern brauste.

Die weiteren Angaben Bischoffs geben Aufschluss über die Znsammensetznng des Löss.

---

[1]) Bischoff, Lehrbuch der chem. und physikalischen Geologie. Bd. II, II. Abtheilung, S. 1583.

Analyse:

	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$CaCo_3$	$MgCo_3$	Glüh-verlust
1	58,97	9,97	4,25	0,02	0,04	1,11	0,84	20,16[3]	4,21	1,37
2	79,53	13,45	4,81[1]	0,02	0,06	1,50	1,14	—	—	—
3	78,61	15,26		—	0,91	3,33[2]		—	—	1,89
4	62,43	7,51	5,14	—	0,21	1,75[2]		17,63	3,02	2,31
5	81,04	9,75	6,67	—	0,27	2,27[3]		—	—	—

[1]) Als Oxydul berechnet. [2]) Aus dem Verlust bestimmt. [3]) Der Gehalt an CO_2 Verbindungen ist sehr verschieden. $CaCo_3$ - 12, 3—36 %. $MgCo_3$ 0—3,2 %.

1. Löss auf dem Wege von Oberdellendorf nach Heisterbach, nach einer Analyse von Kjerulf.
2. Dieser Löss nach Abzug der Carbonate.
3. Löss, der unter dem vorigen liegt, nach der Analyse vom Verfasser. Derselbe unterscheidet sich wesentlich von diesem durch den gänzlichen Mangel an Carbonaten. Vergleicht man 2 mit 3, so sieht man, dass der erste Löss fast derselbe ist, als der zweite plus kohlensaurer Kalk und Magnesia.
4. Löss auf der Strasse von Bonn nach Ippendorf, nach einer Analyse von Albert Bischoff.
5. Derselbe nach Abzug der Carbonate und des Glühverlust.

2, 3 und 5 entsprechen der Zusammensetzung quarzhaltiger Thonschiefer, weshalb man diese Absätze auch als ein Gemenge solcher zermalmter Thonschiefer mit Carbonaten betrachten kann.

Da nun aber auch die Thon- und Glimmerschiefer eine ähnliche chemische Zusammensetzung zeigen, ist es möglich, dass auch die letzteren das Material für die Lössbildung liefern können.

Ebenso kommen 2, 3 und 5 in ihrer chemischen Zusammensetzung der oben angeführten des Rheinabsatzes im Bodensee so nahe, dass man dieselben fast als identisch betrachten kann, namentlich, da auch in 3 kleine Glimmerblättchen vorkommen.

Die dem Rheine durch seine Nebenflüsse zugeführten Kalktheilchen kommen nicht in Suspension nach Bonn, und da der Rhein selbst vom Bodensee bis dorthin keine Kalklager durchströmt, müssen in jener Zeit, als der an Carbonaten reiche Löss sich absetzte, andere Verhältnisse obgewaltet haben.

Durch gewaltsame Ereignisse, wie Durchbruch des Bodensee's, Erdbeben etc., ist der Absatz des Löss nicht denkbar und sollte der Rhein auch noch so sehr mit schwebenden Bestandtheilen beladen gewesen sein, so würde deren Absatz kaum mit den mächtigen Lössablagerungen zu vergleichen sein. Bischoff kommt daher zu dem Schlusse, dass der kohlensaure Kalk im Löss, woher er auch kommen mag, sich nur in einer sehr langen Periode aus stangirenden Wässern abgesetzt haben kann, da sich der Löss nur in dem erweiterten Rheinthale findet.

Es ist ferner klar, dass der kohlensaure Kalk kein chemischer Niederschlag aus jenen Gewässern sein kann, weil in diesem Falle der Thon zuerst ausfallen würde und dann der Kalk, der Löss ist aber ein inniges Gemenge aus jenen beiden Substanzen.

Am Schlusse des Kapitels führt Bischoff noch Analysen von einem jüngeren Absatze des Rheins aus dem Thale bei Bonn an. Es ist dieses ein brauner Thon, dem jedoch die Carbonate vollkommen fehlen, der im Uebrigen aber in seiner Zusammensetzung der des Löss und des Rheinabsatzes im Bodensee sehr nahe kommt.

Weitere Beiträge zur Kenntniss des Löss, aus denen namentlich ersichtlich ist, wie verschieden der Gehalt an kohlensaurem Kalk ist, geben uns R. und K. von Hauer.

R. von Hauer[1]) analysirte einen Löss von Pitten in Nieder-Oestreich und fand folgende Resultate:

	H_2O	CO_2	SiO_2	P_2O_5	SO_3	F_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summa
	organ. Substanz												
a)	2,46	18,77	31,43	Spuren	1,22	1,61	3,36	12,98	18,08	6,46	3,72	1,46	101,55
b)	2,46	18,77	0,63	Spuren	Spuren	0,48	3,36	3,44	15,36	4,27	1,65	0,68	10,58

a) Gesammtanalyse, b) in KCl löslich.

[1]) Geologische Reichsanstalt. III. Jahrgang. Nr. 4, S. 118.

K. von Hauer[1]) charakterisirt den Löss als ein Product zerstörter, durch Auslaugung und Verwitterung metamorphosirter Gebirgsmassen, bestehend aus einem homogenen Gemenge von Thon mit Fragmenten und Geschieben von krystallinischen Gebirgsarten.

Löss aus der Nähe von Wien hatte folgende Zusammensetzung:

	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	K_2O	Na_2O	*)	Summa
a)	48,54	11,43	3,80	13,44	0,30	0,02	0,018	1,06	2,10	18,84	—
b)	71,99	16,96	5,63	0,65	0,02	0,03	0,02	1,57	3,11	—	—

b) Nach Abzug des H_2O und der Carbonate.
*) Glühverlust + H_2O + CO_2.

K. von Hauer bemerkt noch, dass der Löss bei Rothgluth zu einer grünen glasigen Schlacke schmilzt, und dass aus demselben sich Ziegelsteine von ziemlicher Widerstandsfähigkeit verfertigen lassen.

F. A. Fallou[2]) veröffentlicht eine grössere Abhandlung über die Entstehung des Löss und über sein Vorkommen speciell in Sachsen.

Der Löss lagert dort strichweise am linken Gehänge der Elbe und zwar wiederum da, wo sich das Thal erweitert, bedeckt von einer mehr oder minder hohen Schicht von Glimmerlehm — und dieser wieder meist von einem festeren Thonlehmboden. —

Ueber die Entstehung herrschen die verschiedenartigsten Ansichten. Die Einen behaupten, der Löss sei das von den Gletschern zerriebene Grundgestein, die Anderen halten ihn für zersetzten Liasmergel, wieder Andere für blossen Lehm, dessen Kalkgehalt von dem durchsickernden Regenwasser herrührt, endlich wird er noch als das Product gewöhnlicher Regengüsse betrachtet. Im Allgemeinen betrachtet man ihn nur als eine Varietät des Lehms und diesen, sowie den Sand und Kies und die erratischen Geschiebe mit eingerechnet, als den Inbegriff der Diluvialgebilde.

---

[1]) Jahresberichte für Fortschritte der Chemie, Physik, Mineralogie etc. 1866. Seite 983.

[2]) Agronomische Zeitung. 1867. Seite 214.

Gletscherschlamm kann es nicht sein, da nicht alle Gletscher auf Kalkstein liegen. Der Kalkschlamm der Alpen bleibt in den Schweizer-Seen und gelangt nicht in das Rheinthal unterhalb des Bodensee's. Es ist daher wahrscheinlicher, dass der Löss des Rheinthals seinen Kalk aus dem Jura, dem Muschelkalk und Keupermergel der schwäbisch-fränkischen Terrasse erhalten hat.

Nach Benningsen-Förderer lagert der Löss in den Thälern aller Flüsse der norddeutschen Niederung, von diesen kommt nur der Rhein aus den Alpen, und nur einige durchströmen theilweise Kalkgebirge. Schliesslich ist der heutige Gletscherschlamm vollkommen verschieden von dem Löss.

Ebenso wenig kann er auch durch Zersetzung des Liasmergel entstanden sein. Er überdeckt allerwärts den Thon und Glimmerschiefer, den Granit, Syenit u. s. w., getrennt aber von diesen meist durch eine mächtige Lage von Geröllschutt. Dieser Schutt besteht entweder aus Meeresgeschieben und Trümmern aller möglichen Gesteine oder im Donauthale aus Flussgeschieben des anstossenden Kalk- und Sandsteins. Da nun der Löss auf solchem Geröll lagert, kann er nicht durch Zersetzung des Liasmergel entstanden sein, er müsste dann wenigstens an der Ablagerungsgrenze noch Trümmer dieser Gebirgsart mit sich führen.

Die Annahme, dass Löss Lehm sei, der seinen Kalk durch durchsickerndes Regenwasser aus dem ihn bedeckenden Lehm erhalten habe, ist deshalb hinfällig, weil er an manchen Orten unbedeckt zu Tage tritt, und der Lehm überhaupt keinen Kalk enthält, mag er auf Löss lagern oder nicht.

Wenn der Löss das Product gewöhnlicher Regengüsse wäre, müsste er auf waldigen Rückengebirgen in den Hochthälern der Alpen, in allen Felsengründen der Hochgebirge, überhaupt dort, wo es viel regnet, anzutreffen sein; doch hier ist keine Spur davon zu finden.

Der Verfasser hat früher schon die Vermuthung ausgesprochen, dass der Löss mit dem oberen Quadermergel oder der Kreide, die ehemals wahrscheinlich einen Theil des Elbthals bedeckten, in näherer Beziehung stehe. So sollen auch die Polythalamien des lössartigen Mergels aus der Kreideformation stammen. Da aber bis jetzt noch kein Löss gefunden ist, der auf Kreide lagert, da er ferner nur

circa 10 % kohlensauren Kalk enthält, während die Kreide fast nur aus letzterem besteht, ist wohl kaum anzunehmen, dass der Löss aus der Kreide hervorgegangen ist.

Der Verfasser ist schliesslich zu der Ansicht gekommen, dass der Löss lediglich aus kalkhaltigen Schlammgewässern entstanden sei, in denen der Kalk entweder in schwebendem oder chemisch gebundenem Zustande vorhanden war.

Das Elbethal muss zur Zeit der Lössablagerung von Lomatsch abwärts ein offenes Meer, thalaufwärts eine weite Bucht gewesen sein, worin das Mergelmeer seinen Schlamm absetzte. Nachdem durch die Hebung des Bodens das Meer immer mehr zurückgetreten war, bedeckte es nur noch die wellenförmige Hügelebene zwischen Meissen und Lomatsch. An jener Stelle setzte sich aus dem bei jedesmaliger Fluth aufgestauten Wasser der kalkhaltige Fluss- und Meeresschlamm ab.

F. A. Fallou charakterisirt den Löss (-Mergel), das für die Agricultur so bedeutungsvolle Glied des nordeuropäischen Schwemmlandes, folgendermassen:

Der Löss ist eine Mergelart, von Farbe licht gräulich bis bräunlich oder okergelb, im Gefüge zwar bindig, aber locker, feinerdig und mehlig abfärbend. Bruch und Schnitt sind matt, er klebt an der feuchten Lippe und erweicht unter Wasser sofort zu einem milden, fetten und schleimartigen Schlamm. Es zeigen sich keine sichtlichen Gemengtheile, ausser, dass er zuweilen viele Glimmerflitter, auch kleine Flocken einer weissen kreideartigen Substanz eingesprengt enthält. Er lagert stets ungeschichtet und bildet auch da, wo er in 40—50 Fuss hohen senkrechten Wänden abgestossen vor uns liegt, in seiner ganzen Mächtigkeit nur eine dicht geschlossene, völlig gleichartige Masse; es sind keine Schichtungs- oder Absonderungsklüfte zu bemerken. Doch finden sich in 5, 10—15 Fuss Tiefe bisweilen sehr reichlich die Gehäuse von kleinen Land- und Sumpfschnecken eingemengt. Diese treten deutlich vor, weniger die ebenfalls in dieser Tiefe sehr häufig vorkommenden Kalkmergelnieren oder sogenannten Lösskindel.

Die dem Löss beigemengten unzersetzten Mineralfragmente bestehen aus Glimmer, Kalk und Quarzsand, hauptsächlich aber in kleinen Röhren von Kalktuff, die sich als Incrustationen von Pflanzenfasern ergeben.

Uebrigens finden sich auch im Löss nicht selten deutliche Abdrücke von Pflanzenstengeln.

Aller Lössmergel enthält kohlensauren Kalk und Talk und ist mit diesem Stoffe innig vermengt, er braust daher mit Säuern lebhaft auf. Der Gehalt in diesen Stoffen ist jedoch sehr verschieden, was aus den angeführten Analysen hervorgeht.

J. Breitenlohner[1]) untersuchte Löss aus dem Felde zwischen Lobositz und Sulowitz. Die Proben sind aus verschiedenen Tiefen, Fuss für Fuss entnommen. Der Löss tritt dort schon nach weniger als Fusstiefe im ausgeprägten Typus zu Tage und bildet ein feines zerreibliches Gebilde, frei von Gesteinsfragmenten und Flusskieseln. Der Verfasser war bei seiner Arbeit bestrebt, festzustellen, in welcher Tiefe sich Kalk und Bittererde anhäufen, welche Stoffe in der Ackerkrume dieser Bodenart nur in geringer Menge vorhanden sind.

Analyse:

Fuss	Feuchtigkeit (bei 140° C. gebr.)	Glühverlust (excl. Kohlensäure)	Specifisches Gewicht	Summa der in kochender Salzsäure lösl. Stoffe		Kalkerde (Summa)	Bittererde	Kohlensäure	Nicht an Kohlensäure gebund. Kalk	Eisenoxyd und Thonerde	Andere Stoffe (Rest)
				Ursp. Substanz	Nach vorher. Glühen d. Böden						
1	20,08	6,065	2,674	15,928	18,388	0,674	0,062	0,093	0,556	8,443	6,656
2	18,54	5,424	2,685	22,455	26,500	5,882	0,121	4,067	0,706	7,202	5,183
3	17,63	5,467	2,703	29,649	33,350	10,991	0,418	8,151	0.615	6,321	3,768
4	16,75	5,273	2,711	28,675	31,515	9,932	1,584	7,820	—	6,761	2,578
5	16,70	5,283	2,686	28,433	30,684	8,781	1,387	6,714	0,234	7,793	3,758
6	15,54	5,030	2,695	26,607	28,316	6,554	0,551	5,751	—	10,032	3,719
	Mittel aller Schichten					Mittel nach Ausschluss des 1. Fusses					
	17,54	5,424	2,693	25,291	28,125	8,428	0,812	6,500	—	7,622	3,801

[1]) Allgemeine land- und forstwirthschaftliche Zeitung 1867. Seite 1078.

Breitenlohner glaubt, dass der obersten Schichte der Kalk durch atmosphärische Niederschläge entzogen und den tieferen zugeführt ist. Eine solche Auslaugung von Kalk aus dem Löss ist bis dahin noch nicht beobachtet worden, und wird diese Thatsache wohl auf einen oder anderen Grund zurückzuführen sein; möglicherweise gehörte die Ackerkrume gar nicht zu dem Lössmergel. Leider sind diese Verhältnisse nicht genauer festgestellt.

Lorscheid[1]) untersuchte Lösslehm und Lössmergel aus der Nähe von Münster, wo derselbe in geringer Verbreitung vorkommt. Ueber Concentration der zur Analyse verwendeten Säure, sowie darüber, ob dieselbe warm oder kalt auf den Boden einwirkte, ist im Original nichts bemerkt.

No. 1 ist Lösslehm, senkelartiger, über dem thonartigen, von der Werse bei Nobiskrug,

No. 2 ist Lösslehm vom unteren Werse-Abhang bei Nobiskrug,

No. 3 ist Lösslehm, 10 Fuss mächtig, hinter dem Schlossgarten von Münster.

No. 4 ist Lössmergel, 12 Fuss mächtig, unter dem Lösslehm hinter dem Schlossgarten von Münster.

---

[1]) Landw. Zeitung für das nordwestl. Deutschland 1867. Seite 45.

In 100 Theilen der Erde.

Bestandtheile		Nr. 1 Lösslehm	Nr. 2 Lösslehm	Nr. 3 Lösslehm	Nr. 4 Löss-mergel
Löslich in Salzsäure	Eisenoxydul	2,40	3,15	1,80	1,66
	Thonerde	0,85	1,42	1,11	0,97
	Kalk	0,09	0,25	0,30	4,10
	Magnesia	Spuren	0,01	Spuren	Spuren
	Kali	0,12	0,20	0,24	0,21
	Natron	0,08	0,30	0,08	0,10
	Phosphorsäure	0,01	0,03	0,01	0,01
	Schwefelsäure	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
	Kohlensäure	keine	keine	keine	3,22
Unlöslich in Salzsäure	Kieselsäure	82,72	85,66	83,53	78,37
	Eisenoxyd	6,32	4,62	4,74	4,09
	Thonerde	5,70	2,28	7,07	5,01
	Kalk	0,04	0,08	0,01	Spuren
	Magnesia	Spuren	0,03	Spuren	Spuren
	Natron	0,12	0,03	0,03	0,35
	Kali	0,10	0,04	0,07	0,76
Glühverlust	Wasser Organische Substanz	1,45	1,90	1,01	1,15
	In Salzsäure löslich	3,45	5,36	3,54	10,27
	In Salzsäure unlöslich	95,10	92,74	95,45	88,58

Bemerkenswerth ist, dass der Lösslehm keine Spur von Kohlensäure enthält.

F. v. Sandberger*) definirt den Löss als eine an verschiedenen Orten mehr oder weniger braungelb oder hellgrau gefärbte Masse, die aus feinem Kalkstaub, feinen eckigen Quarzsplittern und durch Eisenoxydhydrat gefärbten Thon besteht, der häufig auch noch geringe Menge von Augit, Hornblende, Granat und Glimmerblättchen beigemengt sind. Sehr charakteristisch für ihn sind wunderlich gestaltete Knollen von härteren Substanzen, die sogenannten Lössmännchen, Lössgruppen oder Kupsteine. Ein ferneres wichtiges Merkmal für den Löss sind die zahlreichen eingeschlossenen Schneckenschalen, die namentlich an der Basis seiner Ablagerungen vorkommen. Der Verfasser veröffentlicht eine Anzahl von Analysen, die zum Theil schon oben angeführt sind. Die vier folgenden sind von Wicke auf Veranlassung von Sandberger ausgeführt.

Analyse.

		SiO_2	CO_2	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summa	x[1])	y[2])
A.	1	4,15	5,74	0,15	1,90	3,90	7,80	1,55	0,58	—	25,77	—	—
	2	7,88	4,55	0,48	0,49	3,56	7,73	1,69	0,31	0,57	27,26	—	—
	3	3,04	12,96	0,14	1,06	3,07	13,98	2,22	0,31	0,12	36,90	—	—
	4	3,86	13,92	0,41	2,90	1,35	16,40	2,85	0,12	—	41,81	—	—
B.	1	60,13	—	—	6,67	2,48	0,60	0,65	1,42	—	71,95	0,80	98,52
	2	58,80	—	—	8,19	4,14	0,82	Spuren	0,26	0,56	72,77	0,35	100,56
	3	51,47	—	—	6,71	1,50	0,80	Spuren	0,90	0,79	62,17	0,72	99,79
	4	48,52	—	—	3,70	1,40	0,41	Spuren	1,10	1,27	56,40	0,81	99,02
		$CaOCO_2$	$MgOCO_2$	SiO_2	FeO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	NaO	P_2O_5	x[1])	y[2])
C.	1	13,05	—	64,28	6,38	8,57	1,09	2,20	2,00	—	0,15	0,80	98,52
	2	10,34	—	66,68	7,70	8,68	2,76	1,69	0,57	1,13	0,48	0,53	100,56
	3	24,96	3,78	54,51	4,57	7,77	0,80	0,47	1,21	0,91	0,14	0,72	99,79
	4	29,29	1,97	52,38	2,75	6,60	0,41	1,91	1.22	1,27	0,41	0,81	99,02

A. In Salzsäure löslich. B. In Salzsäure unlöslich. C. Bestandtheile unter Berechnung der Carbonate.

1) H_2O + organ. Substanz. 2) Gesammtsumme.

*) Journal für Landwirthschaft Band IV, Seite 213.

1. Löss von der Kapelle am Spiess bei Ems. 8 Fuss hohe Ablagerung über groben Diluvialkies, welcher meist aus Quarz- und Quarzitgeröllen besteht, in der Nähe des Bahnhofes der Station Ems der nassauischen Lahnbahn. Hell gelbgrau, enthält Succinea oblonga, Helix hispida, Pupa muscorum und Clausilia dubia.
2. Löss aus dem Erbenheimer Thälchen bei Wiesbaden. 12 Fuss hohe Lösswand über hellgrauen Diluvialsand mit Geröllen von Quarz, Quarzit, Buntsandstein, Taunusschiefer, Kieselschiefer, Gneiss, im Hintergrunde des Thälchens, nahe an der Chaussee nach Wiesbaden. Hell gelbgrau von sehr lockerem Gefüge, enthält ziemlich viele Conchylien, besonders häufig Succinea oblonga, Helix sericea, Helix costulata, Pupa muscorum und Clausilia parvula.
3. Löss von Heidingsfeld bei Würzburg. 30 Fuss hohe Wand im unteren Theile des Hohlwegs am Blosenberge bei Heidingsfeld, über braunrothen, groben Diluvialsand mit Geröllen von Quarz, Kieselschiefer, Muschelkalk und verkieselten Keupersandstein. Schmutzig okergelb, weniger locker als 1 und 2, enthält viele Conchylien, worunter Succinea oblonga, Helix sericea, Pupa muscorum und Clausilia parvula die häufigsten.
4. Löss von Mauer im Elsenz-Thale. 20 Fuss hohe Wand in einer Sandgrube, ¼ Stunde westlich von der Station Mauer der Heidelberg-Würzburger Eisenbahn, über blassrothen Diluvialsand mit Geröllen von Buntsandstein, Muschelkalk, Wellenkalk und Keupersandstein. Schmutzig hellgrau mit vielen Conchylien, wovon Helix hispida, Succinea oblonga und Pupa muscorum häufig.

Die in HCl löslichen Bestandtheile wurden getrennt bestimmt, und hatte der resultirende Rückstand bei der mikroskopischen Betrachtung je nach dem Vorkommen auch verschiedene Bestandtheile. Der Löss bei Ems zeigte neben zahllosen wasserhellen Quarz- und weissen Glimmerblättchen noch lauchgrüne und braune Splitter, sowie einige dunkel gefärbte Körner. Die grünlichen Splitter gleichen fein zertheilten Hornblendestückchen und scheinen von dioritischem oder syenitischem Gestein, welches im Mittellauf der Lahn ansteht,

herzurühren, während die braunen augitischen Bestandtheile der Diabase in der oberen Lahngegend gleichen. Das Eisen und die Magnesia im Löss sollen aus dem Hornblende und Augit führenden Gestein herstammen. Der Erbenheimer Löss (2) enthält in dem Rückstande rosenrothe und grüne Splitter, von denen sich die ersteren als Granat und die letzteren als Hornblende erwiesen haben. Die Bestandtheile sollen in dem in der darunter liegenden Schicht vorkommenden Aschaffenburger Gneiss- und Hornblende-Gestein ihren Ursprung haben. Auch ist der hohe Phosphorsäuregehalt des salzsauren Auszuges auf das Vorkommen von Apatit in jenen Gesteinen zurückzuführen. Die beiden anderen Lössproben 3 und 4 enthielten nur Quarzsplitter und weisse Glimmerblättchen. Der Verfasser sucht den Grund der ungleichen Zusammensetzung des Löss in der Verschiedenheit der Gesteine, welche im Oberlaufe des Flusses anstehen, der ihn absetzt.

Namentlich aber wird der Kalkgehalt durch die angeführten Umstände beeinflusst.

Der Löss von Heidingsfeld mit 25 % kohlensaurem Kalk ist ein Absatz aus dem mittleren Gebirge des Mains, der von Hassfurt bis Heidingsfeld durch Muschelkalk fliesst, der von Erbenheim, mit nur 10 % kohlensaurem Kalk, stammt dagegen von dem untersten Gebirge dieses Flusses her. Letzterer berührt jedoch erst wieder bei Frankfurt Tertiärkalke, welche übrigens, da dieselben vor Ablagerung des Löss von Diluvialkiesen bedeckt sind, bei der Bildung desselben nicht in Betracht kommen. Der Kalkgehalt dieses Löss muss deshalb aus dem Muschelkalkgebiete zwischen Hassfurt und Wertheim herrühren, ist aber wesentlich geringer, da ein Theil des Kalkes auf der langen Strecke durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft ausgefüllt sein muss.

Der Löss von Mauer mit hohem Kalkgehalt rührt aus dem Mittellaufe der Elsenz, die sich bis dahin fast ganz in Muschelkalk bewegt.

Der Verfasser betrachtet hiernach den Löss als eine sedimentäre Bildung aus Hochwässern, der theils auf Hochebenen längs dem früheren, oft 2 bis 400 Fuss über dem jetzigen Flussbette lagert. Letzteres bestärkt den Verfasser noch in seiner Annahme, ebenso das Vorkommen von Conchylien, die sich auch jetzt noch bis auf drei seltene Arten am liebsten in der Nähe fliessenden Wassers

aufhalten und schliesslich noch die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung des Löss und der schwebenden Theilchen grösserer Flüsse in beiden Fällen nach Abzug der Carbonate.

W. v. Gümbel[1]) bestimmt den im Ries allgemein verbreiteten Lehm aus physikalischen und palaeontologischen Gründen als Löss und publicirt folgende von K. Röthe ausgeführte Analysen:

1—4. Aus einer Grube zwischen der Marienhöhe und dem Todtberg bei Nördlingen.

1. Unterste gelbe Lage,
2. etwas höher, röthlich und sandig,
3. noch höher, gelblich braun,
4. oberste Lage, unmittelbar unter der Ackerkrume, tiefbraun,
5. Löss von M. Offingen,
6. Eine ältere von demselben, welche den Löss vom Bahnhof zu Nördlingen zum Vorwurf hat.

Ausserdem noch Concretionen aus den Schichten 1 und 3.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	CaO CO_2	MgO	Ko	NaO	HO	x[1])	Summa
1	61,166	12,833	3,900	1,479	9,502	1,201	nicht bestimmt		7,176	1,833	100,000
2	66,066	12,900	5,266	2,600	—	1,613	„		10,963	0,592	100,000
3	66,066	11,933	3,733	2,439	9,513	2,186	„		7,410	2,720	100,000
4	66,500	14,433	4,913	1,466	—	1,800	„		9,972[2])	0.911	100,000
5	66,500	13,600	3,400	2,600	—	2,450	„		9,218	2,232	100,000
6	65,395	18,403	5,812	0,459	1,481	1,620	0,872	1,113	4,503	—	99,688

[1]) Alkalien, Phosphorsäure, Sand und Verlust. [2]) Humus.

Concretionen:

	SiO_2	Al_2O_3 F_2O_3	CaO CO_2	MgO CO_2	x[1])	y[1])
1	0,120	0,300	73,700	0,861	24,620	0,399
3	0,100	0,500	74,740	1,134	23,700	—

[1]) = Thon. [2]) = P_2O_5, H_2O und Verlust.

[1]) Münch. Acad. Ber. 1870. I. 197.

Im Anschluss an die Untersuchungen von F. v. Sandberger über Löss veröffentlicht A. Hilger[1]) mehrere Analysen dieser Bildungen, sowie des aus demselben hervorgegangenen Verwitterungsbodens.

Der untersuchte Löss stammt aus Mittelfranken, wo derselbe an verschiedenen Orten abgelagert ist und dort für die Landwirthschaft einen hohen Werth besitzt. Verfasser theilt die chemische Analyse mit von einem Berglöss, der bei den sogenannten Häugler Höfen bei Heidingsfeld lagert und von einem Thallöss aus den Buchten des Mainthals von der Zeller Ziegelhütte bei Würzburg.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	P_2O_5	SiO_2	F_2O_3	Al_2O_3	CaO*)	Mg*)	KO	NaO	SO_3	Cl
1	25,24	4,10	0,26	55,62	3,26	6,42	1,26	0,52	1,56	1,40	0,26	0,042
2	20,64	3,69	0,31	58,29	4,62	5,31	2,67	1,24	2,16	0,91	0,71	0,031
3	30,67	1,62	0,16	—	—	—	—	—	1,02	—	3,26	0,21
4	28,24	0,84	0,09	—	—	—	—	—	1,25	—	2,17	0,41
5	60,25	14,24	0,012	—	3,60	—	—	—	0,024	—	—	—

*) an SiO_2 gebunden.

1 Thallöss. 2 Berglöss. 3 und 4 in HCl lösliche Bestandtheile von 1 und 2. 5 in HCl lösliche Bestandtheile der sog. Löss-Kindchen von Erlabrunn bei Würzburg.

Eine weitere Arbeit von A. Hilger[2]) gibt uns an der Hand mehrerer Analysen Aufschluss über die Zusammensetzung des Löss. Der Verfasser verlegt die Bildung Löss (Bezug nehmend auf die Arbeiten von v. Sandberger etc.) in die Eiszeit und betrachtet unsere deutschen Lössablagerungen ebenfalls als Absätze aus Hochwässern analog den Schlammabsätzen unserer Flüsse.

Die untersuchten Lössproben nebst Concretionen stammen aus Geissnidda in Oberhessen. Diese Lössbildung tritt dort als eine 20—30 Fuss hohe Wand zu Tage und liegt über Feldspath-Basalt direct auf.

Auffallend ist wiederum der hohe Gehalt an Phosphorsäure und Kali und als weiterer Bestandtheil ein Gehalt an Lithium bemerkenswerth.

[1]) Bericht aus dem agricultur-chemischen Laboratorium für Unterfranken und Aschaffenburg von Dr. A. Hilger.

[2]) Separatabdruck aus F. Nobbe Versuchsstation 1875.

	I. A.	I. B.	II. A.	II. B.
SiO_2 . . .	6,852	55,286	2,463	14,526
Al_2O_3 . . .	2,015	9,158	1,379	3,715
F_2O_3 . . .	3,723	1,549	1,494	0,624
MgO . . .	1,549	0,112	0,088	0,320
CaO . . .	6,263	0,875	39,366	—
K_2O . . .	0,441	1,439	0,085	0,615
Na_2O . . .	0,327	0,938	0,094	0,952
SiO_2 . . .	—	0,0074	—	—
H_3PO_4 . .	0,978	—	0,424	—
CO_2 . . .	6,020	—	31,026	—
H_2O . . .	2,946	—	2,650	—
Cl [1]) . . .	0,032	—	—	—
Summe	30,849	69,3644	79,069	20,752
X [2])	31,218	68,782	79,228	20,772

I. Löss. II. Concretionen.

A. In Salzsäure löslich. B. In Salzsäure unlöslich.

[1]) An Na gebunden. [2]) Summen durch directe Bestimmung des Rückstandes gewonnen.

von Schlag, R. Bressler und J. Stua*) haben den Boden aus dem Versuchsgarten der k. k. Akademie für Bodencultur (Wien) physikalisch und chemisch untersucht. Derselbe ist ein Lössboden.

In 100 Theilen sind:

94,57 Mineralbestandtheile
5,43 organische Substanz,

und diese enthielt 0,88 Theile Stickstoff und 0,82 Humussäure.

		F_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Kg_2O	Na_2O	SiO_2	P_2O_5	H_2SO_4	CO_2	Cl
In HCl	löslich	2,88	2,63	5,91	0,37	0,04	0,21	0,14	0,34	0,06	4,85	0,01
	unlöslich	1,73	8,49	0,52	0,46	1,91	2,41	61,95	—	—	—	—

R. Lepsius**) hat ebenfalls mehrere von Reinhart ausgeführte Analysen über Löss und Diluvialsand veröffentlicht.

*) Wissenschaftliche u. praktische Untersuchungen etc. F. Haberlandt. II. Bd. 1876.

**) Separatabdruck des Notizblattes des Vereins für Erdkunde zu Darmstadt 1882.

	SiO_2	CO_2	P_2O_5	Al_2O_3	F_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O [1]
1	56,884	12,527	—	5,417	4,496	1,784	15,019	0,020	0,996	3,099
2	56,731	12,381	9,079	10,579	0,474	2,370	13,807	0,297	0,800	2,576
3	75,303	0,492	0,171	15,700	0,273	1,376	0,950	0,163	1,341	3,225
4	56,124	13,214	0,111	11,086	0,846	2,628	13,659	0,025	0,916	1,401
5	62,329	9,617	—	7,860	4,313	2,422	10,826	0,186	0,820	1,624
6	58,700	10,506	0,273	8,056	0,640	1,236	15,833	0,081	0,420	4,012
7	70,420	7,219	—	8,347	0,355	0,882	9,068	0,496	1,705	1,264

[1]) und organische Substanz.

Spuren von FiO_2 in Nr. 6 von MnO in Nr. 6 und 7.

1—6 sind Lösse:

1. Von Oberramstadt bei Darmstadt.
2. Zwischen Heppenheim und Kirchhausen. (Odenwald.)
3. Lorenzbach bei Fürth. (Odenwald.)
4. Birkenau bei Weinheim. (Odenwald.)
5. Weissenau bei Mainz. Diluvialsand No. 7 überlagernd.
6. Lehm aus der obersten an Humus reichen Schicht von 5.
7. Grauer feiner Diluvialsand unter dem Löss No. 5.

Schliesslich theilt noch S. Bogdanow folgende Lössanalyse mit: Der Löss stammt von Zweniggorodsk im Gouvernement Perm.

SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2	P_2O_5	H_2O [1]	H_2O [2]	Summa
76,98	6,96	2,18	4,82	1,23	0,66	0,80	3,62	0,11	1,09	1,43	99,88

Ausserdem noch Spuren von Cl, NH_3 und organisehen Stoffen.

[1]) Hygroskopisch. [2]) Hydratwasser.

Die Literatur, welche sich mehr mit der Entstehung des Lösses beschäftigt, möge noch in Folgendem kurz erwähnt werden:

F. v. Richthofen, China. I. Bd. Berlin 1877.
Verhandlungen der deutsch. geologischen Gesellschaft 1878.
R. Pumpelly, Amer. Journal of scienc. 1879.
A. Jentzsch, Zeitschrift f. gesammte Naturwissenschaft 1872. Bd. VI.

Die Lössproben, welche einer näheren Prüfung unterzogen wurden, waren von Herrn Professor Dr. v. Sandberger in Würzburg gesammelt und als wahre Lössbildungen erkannt. Vor allem wurde eine eingehende chemische Untersuchung vorgenommen und zwar nach folgendem Gange.

Zu sämmtlichen Analysen wurde das Material fein zerrieben und gebeutelt, im lufttrocknen Zustande angewandt. Zunächst wurde das Material mit 1 $^0/_0$ Essigsäure 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen, die Lösung abfiltrirt, der resultirende Rückstand mit 10 $^0/_0$ Salzsäure eine Stunde im Sieden gelassen, hierauf abermals filtrirt und sowohl dieses, als das vorhergehende Filtrat, einer eingehenden Prüfung unterzogen. Der nach Behandlung mit Salzsäure gebliebene Rückstand, die hydratische Kieselsäure noch einschliessend, wurde mittelst eines Gemisches von gleichen Volumena 10 $^0/_0$ Kalilauge und einer gesättigten kohlens. Natronlösung aufgenommen, die hydratische Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden, und endlich der hier erhaltene Rückstand mit Flusssäure aufgeschlossen. Zur Bestimmung der Gesammtmenge der Kieselsäure wurde eine neue Portion mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und die Kieselsäure, durch mehrmaliges Eindampfen dieses Auszuges mit Salzsäure, abgeschieden. Die von der Kieselsäure abfiltrirte salzsaure Flüssigkeit diente zur Bestimmung von Eisen und Thonerde, sowie Kalk und Magnesia. Die Ammonfällung, die Hydroxyde des Eisens, sowie das Aluminium nebst dem Calciumphosphat einschliessend, wurde ferner zur Bestimmung der Gesammtphosphorsäure benutzt, welche durch Schmelzen des Niederschlages mit kohlensaurem Natron und Kali isolirt wurde. Die Abscheidung der Phosphorsäure geschah nach der Molybdänmethode. Die Trennung des Eisens von Thonerde geschah mittelst Kaliumpermanganat in bekannter Weise.

Zur Trennung des Chlormagnesium von den Chloralkalien wurde die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, durch Glühen von den Ammoniaksalzen befreit und die Trennung des Magnesiums von den Alkalien mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd geglüht. Der Wassergehalt wurde durch Glühen im Rohre mittelst Chlorcalcium festgestellt. Die Kohlensäurebestimmung wurde gewichtsanalytisch nach Bunsen durchgeführt.

Die Resultate der chemischen Analyse folgen zunächst in übersichtlicher Darstellung:

I. Löss aus der Grube beim Querbachshof bei Neustadt an der Saale.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Auszug mit 10 % Salzsäure	Hydratische Kieselsäure [1]	Aufschluss mit Flusssäure	Pausch-Analyse
SiO_2	0,01	0,65	8,21	–	62,74
F_2O_3	0,23	9,26	—	10,16	10,02
Al_2O_3					9,12
CaO	2,12	0,51	—	0,19	3,10
MgO	0,78	1,08	—	0,44	2,59
K_2O	0,17	0,68	—	2,48	3,33
Na_2O	0,18	0,21	—	0,92	1,31
P_2O_5	—	0,11 = 0,24 $Ca_3(PO_4)_2$	—	—	0,11
CO_2	2,38 [2]	—	—	—	2,38
H_2O	—	—	—	--	6,31
Summa	—	—	—	—	101,01

[1]) Unter Hydratischer Kieselsäure ist jene Kieselsäuremenge verstanden, welche nach der Behandlung mit Salzsäure mittelst der Alkalien gelöst wird.

[2]) 0,78 MgO entsprechen 0,88 CO_2 = 1,66 $MgCO_3$. Der Rest der Kohlensäure 1,50 verlangt 1,91 CaO = 3,41 % $CaCO_3$.

II. Löss aus der städtischen Lehmgrube am Plätzacker bei Neustadt an der Saale.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Auszug mit 10 % Salzsäure	Hydratische Kieselsäure	Aufschluss mit Flusssäure	Pausch-Analyse
SiO_2	0,02	0,93	8,96	—	53,76
F_2O_3	0,06	8,43	—	11,98	9,94
Al_2O_3					10,23
CaO	6,29	0,63	—	0,36	6,95
MgO	0,13	0,43	—	1,22	1,93
K_2O	0,23	0,24	—	2,75	3,22
Na_2O	0,09	0,13	—	1,06	1,28
P_2O_5	—	0,03 = 0,07 $Ca_3(PO_4)_2$	—	—	0,03
CO_2	5,01 [1]	—	—	—	5,01
H_2O	—	—	—	—	9,33
Summa	—	—	—	—	101,68

[1]) 0,13 MgO verlangen 0,15 CO_2 = 0,28 $MgCO_3$; der Rest der Kohlensäure 4,86 verlangt 6,19 CaO = 11,05 % $CaCO_3$.

III. Löss von Brendlorenzen in der Rhön am Zusammenfluss von Brend und Saale, gemischter Absatz von beiden, wie vermuthlich auch I u. II.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Quarz mit 10 % Salzsäure	Hydratische Kieselsäure	Aufschluss mit Flusssäure	Pausch-Analyse
SiO_2	0,01	0,97	4,53	—	65,35
F_2O_3	0,04	6,01	—	10,83	7,49
Al_2O_3					9,15
CaO	4,76	0,51	—	0,50	5,98
MgO	0,72	0,67	—	0,40	2,02
K_2O	0,27	0,24	—	1,97	2,48
Na_2O	0,43	0,12	—	0,46	1,01
P_2O_5	—	0,024 = 0,052 $Ca_3(PO_4)_2$	—	—	0,024
CO_2	4,31 [1])	—	—	—	4,31
H_2O	—	—	—	—	4,28
Summa	—	—	—	—	102,09

[1]) 0,72 MgO verlangen 0,77 CO_2 = 1,49 % $MgCO_3$; der Rest der Kohlensäure 3,54 hat 4,50 CaO nöthig = 8,04 % $CaCO_3$.

IV. Löss aus Werneck; Wernlöss auf unteren Schichten der Lettenkohlengruppe lagernd.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Auszug mit 10 % Salzsäure	Hydratische Kieselsäure	Aufschluss mit Flusssäure	Pausch-Analyse
SiO_2	0,04	0,75	7,68	—	64,92
F_2O_3	6,08	8,42	—	11,89	10,05
Al_2O_3					10,09
CaO	2,21	0,31	—	0,49	2,87
MgO	0,12	0,62	—	0,42	1,06
K_2O	0,21	0,35	—	1,89	2,45
Na_2O	0,07	0,15	—	0,99	1,21
P_2O_5	0,09 = 0,196 $Ca_3(PO_4)_2$		—	—	0,09
CO_2	1,80 [1])	—	—	—	1,80
H_2O	—	—	—	—	6,70
Summa	—	—	—	—	101,24

[1]) 0,12 MgO verlangen 0,14 CO_2 = 0,26 % $CaCO_3$; der Rest der Kohlensäure 1,66 entspricht 2,11 CaO = 3,77.

V. Löss aus Hörstein bei Aschaffenburg, der auf Glimmerschiefer lagert.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Auszug mit 10 % HCl	Hydratische Kieselsäure	Aufschluss mit HFl	Pausch-Analyse
SiO_2	0,07	0.74	3,47	—	58,61
F_2O_3	0,24	3,68	—	3,76	3,25
Al_2O_3					4,77
CaO	11,24	0,75	—	0,21	12,58
MgO	0,47	0,66	—	0,59	1,77
K_2O	0,42	0,45	—	1,78	2,65
Na_2O	0,07	0,02	—	1,42	1,51
P_2O_5	—	—	—	—	nicht bestimmbar
CO_2	8,88[1])	—	—	—	8,88
H_2O	—	—	—	—	5,77
Summa	—	—	—	—	99,79

[1]) 0,47 MgO verlangen 0,51 CO_2 = 0,98 $MgCO_3$; der Rest der Kohlensäure 8,37 % entspricht 10,70 CaO = 19,07 % $CaCO_3$.

VI. Löss von Glattbach bei Aschaffenburg; Mainlöss, der auf Staurolithgneiss lagert.

	Auszug mit 1 % Essigsäure	Auszug mit 10 % Salzsäure	Auszug mit 10 % KOH u. kohlensaurem Natron	Aufschluss mit Flusssäure	Pausch-Analyse
SiO_2	0,08	1,08	4,76	—	64,09
Fe_2O_3	0,20	4,67	—	5,42	4,76
Al_2O_3					5,85
CaO	8,26	1,07	—	0,16	9,57
MgO	0,68	1,01	—	0,48	2,02
K_2O	0,40	0,51	—	0,75	1,66
Na_2O	0,03	0,01	—	1,62	1,16
P_2O_5	—	—	—	—	nicht bestimmbar
CO_2	6,90[1])	—	—	—	6,90
H_2O	—	—	—	—	4,02
Summa	—	—	—	—	100,03

[1]) 0,68 MgO entsprechen 0,74 CO_2 = 1,42 % $MgCO_3$; der Rest der Kohlensäure 6,16 entspricht 7,82 CaO = 13,98 % $CaCO_3$.

Die vorliegenden Resultate der eingehenden Analysen der Lössbildungen beweisen zunächst, dass wahre Lösse vorliegen, bestätigt durch den nie fehlenden Gehalt an kohlensaurem Kalke, nicht minder durch den verhältnissmässig hohen Gehalt an in Säuren löslichen Bestandtheilen, welche uns andererseits den hohen Werth der wahren Lössbildung für die Pflanzencultur beweisen. Der Einfluss der Unterlage bei der Ablagerung dieser Diluvialbildungen ist ebenfalls deutlich wahrzunehmen, besonders bei jenen Bildungen, welche auf Glimmerschiefer und Gneiss, auch auf Röthschichten aufgelagert sind. Die Bedeutung der Lössbildungen als hervorragende Nährstoffmagazine für den pflanzlichen Organismus, tritt uns hier wieder in diesen Resultaten entgegen, indem nicht nur der Reichthum an Kali, in leicht löslicher Form, sowie Phosphorsäure, sondern auch Calciumcarbonat auffallen muss, auch die Zusammensetzung des in Säuren unlöslichen Materials den Beweis liefert, dass auch für längere Zeit Nährstoffquellen hervorragender Bedeutung vorliegen.

Ein Blick auf die hier mitgetheilten Analysen-Resultate beweist ferner, welche Bedeutung die verdünnte Essigsäure, speciell die einprocentige, für die chemische Charakteristik der Bodenarten, Sedimentärgesteine, nicht minder auf Verwitterungsproducte im Allgemeinen besitzt. Wir sehen hier, dass die einprocentige Essigsäure nur die Carbonate des Calciums und Magnesiums löst, ebenso nur jenes zersetzte Silicat, beziehungsweise Hydrosilicat, aufnimmt, welches als das leicht löslichste bezeichnet werden muss, dem in Folge dessen die grösste Bedeutung bei der Pflanzenernährung zugeschrieben werden muss. Bei der vorliegenden Arbeit zeigte jeweilen der in Essigsäure unlösliche Theil keine Beimengung irgend welcher Carbonate. Auch die Anwendung von 10 % Salzsäure anstatt der concentrirten zur Lösung der leicht zersetzbaren Silicate bewährt sich in der analytischen Praxis bei der Untersuchung von Silicatgemengen, besonders bei genauer Einhaltung einer nicht zu langen Zeitdauer der Einwirkung der Säure, da hierdurch ein Einblick in die Natur des Hydrosilicates, vor Allem aber in den Zustand der Verwitterbarkeit geschaffen wird.

Bei der chemischen Untersuchung der Bodenarten für agricultur-chemische Bedürfnisse, ebenso der Sedimentärgesteine, der Verwitterungsproducte überhaupt, dürfte es daher für die Folge für zweckmässiger zu erachten sein, anstatt des bisher üblichen

Weges der Untersuchung (Behandlung mit concentrirter Salzsäure, Zersetzung des hier gebliebenen Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure und weitere Zersetzung mit Flusssäure) vor Allem die Einwirkung der einprocentigen Essigsäure in der Kälte anzuwenden, den hiebei bleibenden Rückstand mit 10 % Salzsäure in der Wärme (eine Stunde lang) bei 100 ° zu erhitzen und den endlich hier verbleibenden Rest nach Beseitigung der hydratischen Kieselsäure mittelst alkalischer Lösung (Mischung von Kalihydrat und gesättigter Sodalösung) mit Flusssäure aufzuschliessen.

Die am Schlusse des Werkes beigegebene Uebersichtstabelle schliesst die bisher untersuchten Lössbildungen ein.

Es sei hier noch eine Analyse einer charakteristischen Diluviallehmbildung beigefügt, von Burgsinn stammend, welche uns zeigt, dass in der That die ächten Lehmbildungen frei von kohlensaurem Kalke sind oder denselben nur in geringen Mengen enthalten, auch der Gehalt an Gesammtkieselsäure bei den Lehmbildungen den der ächten Lössbildung überragt.

Der hier vorliegende Diluviallehm gibt ferner den Beweis von dessen Bedeutung als bodenbildendes Material.

Diluviallehm von Burgsinn.

	In 10% HCl löslich	Mit FlH aufgeschlossen	Pausch-Analyse
SiO_2	0,88	—	78,71
F_2O_3	3,70 (mit Al_2O_3)	3,75 (mit Al_2O_3)	2,86
Al_2O_3			4,59
CaO	0,20	—	0,20
MgO	Spuren	0,09	0,09
K_2O	0,37	1,42	1,79
Na_2O	0,21	1,10	1,31
P_2O_5	0,29 = 0,63 $Ca_3(PO_4)_2$	—	0,29
CO_2	—	—	keine
H_2O + Rest	—	—	11,16[1]
Summa	—	—	100,00

[1]) Durch Differenz.

II. Absorptions-Versuche.

Die Bedeutung der Absorptionsfähigkeit der Bodenarten, Gesteine und deren Verwitterungsproducte gegenüber Ammonium- und Kaliumsalzen, auch Phosphorsäure, im Interesse der Beurtheilung des Werthes für die Pflanzenernährung steht ausser Zweifel, wenn auch die Methoden der Bestimmung der Absorptionsgrösse durchaus nicht als vollendet angesehen werden dürfen und vor Allem zu beklagen, dass bei diesen Arbeiten nicht concentrirte Lösungen von Ammoniumsalzen oder Kaliumsalzen zur Anwendung kommen, und man auch nicht bestrebt ist, das vollkommene Sättigungsvermögen der Bodenarten oder analoger Producte festzustellen.

Unsere Anschauungen über die Bedeutung der Bodenbestandtheile bei der Absorptionsfähigkeit werden sich dahin präcisiren lassen, dass nach den gemachten Erfahrungen die Sesquioxyde des Aluminiums und Eisens, die Hydrosilicate in mehr oder weniger zersetzter Form, die Carbonate von Calcium und Magnesium, auch die amorphe Kieselsäure eine Rolle spielen. Um in letzterer Hinsicht einen weiteren Beitrag zu liefern, wurden auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger eine Anzahl der untersuchten Lösse, sowie auch im Vergleiche hiemit andere Bodenarten und directe Verwitterungsschichten auf ihre Absorptionsfähigkeit geprüft.

Bei diesen Versuchen wurden nachstehende Verhältnisse eingehalten:

100 Gramm der lufttrocknen Substanz wurden in Stehcylindern mit 250 ccm einer $^1/_{10}$ normal Chlorammoniumlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und filtrirt. In 10 ccm dieser Lösung, deren Gehalt an NH_3 vorher bestimmt war, wurde abermals das Ammoniak resp. der Stickstoff bestimmt und aus der Differenz die Menge des absorbirten Stickstoffs resp. Ammoniaks berechnet. Der bei dieser Manipulation resultirende Rückstand wurde darauf 24 Stunden in der Kälte mit 1 % Essigsäure digerirt, die Essigsäurelösung abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Da durch die Behandlung mit Essigsäure eine Verminderung des Volumens vorauszusehen war, wurde dem Rückstand vor seiner Behandlung mit Essigsäure eine mehr oder minder grosse Portion der ursprünglichen Substanz zugesetzt.

100 Gramm des mit Essigsäure behandelten Rückstandes wurden darauf, wie oben angeführt, mit Chlorammoniumlösung behandelt. Der Rüekstand der Behandlung mit Essigsäure wurde dann mit 10 % Salzsäure eine Stunde gekocht, die salzsaure Lösung abfiltrirt und der Rückstand genau wie der vorige mit Chlorammoniumlösung behandelt.

Die Bestimmung des Stickstoffs gesehah mittelst des Knop'schen Azometers.

Diese Absorptionsversuche wurden zunäehst mit drei sehon früher beschriebenen Lössproben angestellt:

I. Löss aus der Grube beim Querbaehshof.

100 Gramm des lufttrockenen Materials absorbirten 0,1088 Gramm Stickstoff oder 0,1316 Gramm Ammoniak. Nach der Behandlung mit 1 % Essigsäure absorbirten 100 Gramm 0,0574 Gramm Stickstoff oder 0,0746 Gramm Ammoniak, während nach der Behandlung mit 10 % Salzsäure keine Absorption mehr stattfand.

II. Löss aus der Lehmgrube am Plätzaeker.

100 Gramm desselben, ebenfalls in lufttrockenem Zustande, absorbirten 0,1686 Gramm Stickstoff, resp. 0,2030 Gramm Ammoniak. 100 Gramm naeh der Behandlung mit Essigsäure 0,1234 Gramm Stiekstoff oder 0,1493 Gramm Ammoniak. Nach der Behandlung mit Salzsäure hatte das Absorptionsvermögen ebenfalls sehr abgenommen; 100 Gramm absorbirten nur noch 0,0039 Gramm Stickstoff oder 0,0047 Gramm Ammoniak.

III. Löss von Brendlorenzen.

100 Gramm, lufttrocken, absorbirten 0,0939 Gramm Stickstoff, resp. 0,1120 Gramm Ammoniak. 100 Gramm, vorher mit Essigsäure behandelt, absorbirten 0,0712 Gr. Stickstoff, resp. 0,0861 Gramm Ammoniak. Naeh der Behandlung mit 10 % Salzsäure absorbirten 100 Gramm noch 0,0004 Gr. Stickstoff oder 0,0005 Gr. Ammoniak.

Es gingen bei der Absorption stets Kalk, geringe Mengen von Magnesia und Spuren von Eisen in die Lösung von Chlorammonium.

Das Material sowohl wie die Analysen zu den nun folgenden Versuchen, welches ich der freundlichen Vermittlung des Herrn Prof. Dr. J. König zu Münster verdanke, stammt aus Westfalen.

Es sind Culturböden, ein Lehm- und ein Sandboden. Die Zusammensetzung derselben ist im wesentlichen folgende:

In 100 Theilen sind		Lehmboden	Sandboden
In Salzsäure	löslich	3,61	1,99
	unlöslich	96,39	98,01
In Salzsäure löslich	CaO	0,68	0,24
	Mg	0,15	0,12
Mit SO_3 aufgeschlossen	Al_2O_3 } Fl_2O_3 }	5,43	1,03
	CaO	0,07	0,07
In Na_2CO_3 löslich	SiO_2	7,75	1,94
Mit HFl aufgeschlossen	Al_2O_3	1,55	2,83
	Ca	0,14	0,13

Die bei den Absorptionsversuchen erzielten Resultate sind in Nachstehendem klar gelegt:

I. Lehmboden.

100 Gramm, in lufttrockenem Zustande, absorbirten 0,1205 Gramm Stickstoff, resp. 0,1458 Gramm Ammoniak. 100 Gr., bei 200 ⁰ C. getrocknet, absorbirten 0,919 Gr. Stickstoff, resp. 0,1195 Gramm Ammoniak.

100 Gramm absorbirten nach Einwirkung der 1 % Essigsäure 0,0683 Gramm Stickstoff oder 0,088 Gramm Ammoniak; ferner absorbirten 100 Gramm nach Einwirkung der 10 % Salzsäure 0,0531 Gramm Stickstoff oder 0,0690 Gramm Ammoniak.

II. Sandboden.

100 Gramm des ursprünglichen Materials absorbirten in lufttrockenem Zustande 0,0026 Gramm Stickstoff, resp. 0,0031 Gramm Ammoniak. Nach dem Trocknen bei 200 ⁰ C., sowie nach Einwirkung der Essigsäure und Salzsäure war keine Absorption mehr zu verzeichnen.

Weiteres Material des verschiedenartigsten Ursprungs wurde noch in die Versuche gezogen und zwar ein Waldboden der Muschelkalkformation, Bachlehm, Boden der Bairdienbank, Alluvialmergel, verwitterter Buntsandstein, sowie verwitterter Glimmerschiefer.

Die Bestandtheile dieser Producte, vor Allem die in Salzsäure löslichen Bestandtheile, sind in der folgenden Uebersicht gegeben, wobei nur auf SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO und MgO Rücksicht bei der Bestimmung genommen wurde.

Die Analyse derselben ergab nachstehende Resultate:

		Waldboden der Myophorienbank des oberen Muschelkalkes	Bachlehm	Boden an der Bairdienbank	Aluvialmergel	Verwitterter Glimmerschiefer von Hörstein	Verwitterter Buntsandstein
In HCl	löslich	29,05	24,36	15,98	21,72	19,05	3,01
	unlöslich	70,95	75,64	84,02	78,28	80,95	96.99
In HCl löslich	SiO_2	2,03	0,75	1,38	0,62	0,80	0,04
	Al_2O_3 Fe_2O_3	9,40	7,09	6,52	5,81	5,93	1,05
	CaO	7,41	5,79	0,63	2,85	0,38	—
	MgO	3,46	0,38	0,03	0,85	—	0,06

I. Waldboden des Cardinien-Sandsteins von der Höhe zwischen Rottendorf und dem Faulenberg bei Würzburg.

100 Gramm, in lufttrockenem Zustande, absorbirten 0,1429 Gramm Stickstoff, resp. 0,1729 Gramm Ammoniak; 100 Gramm, nach der Behandlung mit Essigsäure, 0,1121 Gramm Stickstoff, resp. 0,1356 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von 10 % Salzsäure 0,0163 Gramm Stickstoff, resp. 0,0197 Gramm Ammoniak.

II. Bachlehm vom Klingergraben bei Unterzell a/M.

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,1344 Gramm Stickstoff, resp. 0,1625 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Essigsäure 0,1229 Gramm Stickstoff, resp. 0,1487 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Salzsäure 0,0272 Gr. Stickstoff, resp. 0,0329 Gr. Ammoniak.

III. Boden der Bairdienbank vom Plateau über dem Alandbrunnen. April 1873.

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,1115 Gramm Stickstoff, resp. 0,1349 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Essigsäure 0,0427 Gramm Stickstoff, resp. 0,0517 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Salzsäure fand keine Absorption mehr statt.

IV. Alluvialmergel vom Klingergraben bei Unterzell (1873).

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,0979 Gramm Stickstoff, resp. 0,1184 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Essigsäure 0,0878 Gramm Stickstoff, resp. 0,1052 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Salzsäure 0,0030 Gramm Stickstoff, resp. 0,0036 Gramm Ammoniak.

V. Verwitterter Glimmerschiefer.

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,0972 Gramm Stickstoff, resp. 0,1177 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Essigsäure 0,0541 Gramm Stickstoff, resp. 0,0655 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Salzsäure 0,0059 Gramm Stickstoff, resp. 0,0071 Gramm Ammoniak.

VI. Verwitterter Buntsandstein.

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,0485 Gramm Stickstoff, resp. 0,0587 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung von Essigsäure 0,0257 Gramm Stickstoff, resp. 0,0311 Gramm Ammoniak. Nach Einwirkung von Salzsäure wurde nichts mehr absorbirt.

VII. Diluviallehm von Burgsinn, dessen Analyse früher schon angeführt wurde.

100 Gramm absorbirten, lufttrocken, 0,0543 Gramm Stickstoff, resp. 0,0657 Gramm Ammoniak; nach Einwirkung mit Essigsäure 0,0171 Gramm Stickstoff, resp. 0,0207 Gramm Ammoniak. Nach Einwirkung von Salzsäure fand ebenfalls keine Absorption mehr statt.

Bei den Absorptions-Versuchen mit phosphorsaurem Kali wurden ebenfalls 100 Gramm der lufttrockenen Substanz mit 250 ccm einer neutralen, circa 15 procentigen phosphorsauren Kali-

lösung übergossen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung abfiltrirt und in 5 ccm derselben der Gehalt an P_2O_5 mit Uranacetat bestimmt.

Es absorbirten 100 Gramm:

I. Waldboden 0,2652 Gramm P_2O_5.

II. Bachlehm 0,2550 Gramm P_2O_5.

III. Boden von der Bairdienbank 0,1632 Gramm P_2O_5.

IV. Alluvialmergel 0,1352 Gramm P_2O_5.

V. Verwitterter Glimmerschiefer 0,926 Gramm P_2O_5.

VI. Verwitterter Buntsandstein 0,1224 Gramm P_2O_5.

VII. Diluviallehm 0,0810 Gramm P_2O_5.

100 gr absorbirten Stickstoff	Waldboden der Myophorienbank des oberen Muschelkalkes	Bachlehm vom Klingergraben	Boden von der Baierdienbank	Aluvialmergel vom Klingergraben	Verwitterter Glimmerschiefer	Verwitterter Buntsandstein	Diluviallehm von Burgsim	
Ursprüngliche Substanz	0,1429	0,1344	0,1115	0,0979	0,0972	0,0485	0,0543	
Nach Einwirkung von 1% Essigsäure	0,1121	0,1229	0,0427	0,0878	0,0541	0,0257	0,0171	
Nach Einwirkung von 10% Salzsäure	0,0163	0,0272	0,0	0,0030	0,0059	0,0	0,0	
							In HCl löslich	In HCl unlösl.
In Salzsäure löslich	29,05	24,36	15,98	21,72	19,05	3,01		
In Salzsäure unlöslich	70·95	75,64	84,02	78,28	80,95	96,99		
In Salzsäure löslich: SiO_2	2,03	0,75	1,38	0,62	0,80	0,04	0,88	76,83
F_2O_3 Al_2O_3	9,40	7,09	6,52	5,81	5,93	1,05	3,70	3,75
CaO	7,41	5,79	0,63	2,85	0,38	0,06	0,20	0,0
MgO	3,46	0,38	0,03	0,85	—	—	Spuren	0,09

100 gr absorbirten Stickstoff	Löss I aus der Grube beim Querbachhof bei Neustadt an der Saale			Löss II aus der städtischen Lehmgrube am Plätzacker bei Neustadt a. d. S.		
Ursprüngliche Substanz	0,1088	$CaCO_3$	3,41	0,1686	$CaCO_3$	11,05
		$MgCO_3$	1,66		$MgCO_3$	0,28
		In $C_2H_4O_2$ lösl. SiO_2	0,01		In $C_2H_4O_2$ lösl. SiO_2	0,02
		In HCl lösl. SiO_2	0,65		In HCl lösl. SiO_2	0,93
		Hydratische SiO_2	8,21		Hydratische SiO_2	8,96
		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	19,14		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	20,17
Nach Einwirkung von 1 % Essigsäure	0,0574	CaO	0,98	0,1234	CaO	0,99
		MgO	1,81		MgO	1,65
		In HCl lösl. SiO_2	0,65		In HCl lösl. SiO_2	0,93
		Hydratische SiO_2	8,21		Hydratische SiO_2	8,96
		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	18,91		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	20,11
Nach Einwirkung von 10 % Salzsäure	0,0	CaO	0,47	0,0039	CaO	0.36
		MgO	0,73		MgO	1,22
		Hydratische SiO_2	8,21		Hydratische SiO_2	8.96
		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	9,63		$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	11.68

öss III von Brendlorenzen am Zusammenfluss von Brend und Saale			Lehmboden			Sandboden		
.0939	$CaCO_3$	8,04	0,1205	In Salzsäure löslich	3,61	0,0026	In Salzsäure löslich	1,99
	$MgCO_3$	1,49		In Salzsäure unlöslich	96,39		In Salzsäure unlöslich	98,01
	In $C_2H_4O_2$ lösl. SiO_2	0,01						
	In HCl lösl. SiO_2	0,97		In Salzsäure löslich CaO	0,68		In Salzsäure löslich CaO	0,24
	Hydrat. SiO_2	4,53		In Salzsäure löslich MgO	0,15		In Salzsäure löslich MgO	0,12
	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	16,88						
0712	CaO	1,01	0,0683	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ mit SO_3 aufgeschlossen	5,43	0,0	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ mit SO_3 aufgeschlossen	1,08
	MgO	1,07		CaO	0,07		CaO	0,07
	In HCl lösl. SiO_2	0,97						
	Hydrat. SiO_2	4,53		In Na_2CO_3 lösliche SiO_2	7,75		In Na_2CO_3 lösliche SiO_2	1,94
	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	16,84						
0004	CaO	0,50	0,0531	Al_2O_3 mit FlH aufgeschlossen	1,55	0,0	Al_2O_3 mit FlH aufgeschlossen	2,83
	MgO	0,40		CaO	0,14		CaO	0,13
	Hydrat. SiO_2	4,53						
	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	10,83						

Das Gesammt-Resultat der Absorptions-Versuche ist in beiliegender Tabelle übersichtlich dargestellt und zwar in der Weise, dass bei den einzelnen Materialien, welche zu den Versuchen dienten, die procentische Zusammensetzung betreffs des Gehaltes an den kohlensauren Salzen von Calcium und Magnesium, von löslicher Kieselsäure, sowie der Oxyde von Eisen und Thonerde beigefügt ist. Berücksichtigen wir zuerst die wahren Lössproben, so zeigt sich, dass nach der Beseitigung des kohlensauren Kalkes, der kohlensauren Magnesia, sowie eines Theiles der Sesquioxyde durch einprocentige Essigsäure die Absorptionsfähigkeit gegenüber Ammoniak sofort abnimmt und fast vollständig verschwindet, sobald die 10 % Salzsäure zur Beseitigung der Hydrosilicate in Anwendung gekommen war. Beachtenswerth bleibt hierbei, dass, trotzdem in dem in Salzsäure rückständigen Thon noch ziemlich beträchtliche Mengen in Alkali löslicher Kieselsäure vorhanden sind, dennoch die Absorptionsfähigkeit eine minimale bleibt, ein Beweis, dass die hydratische Kieselsäure für sich allein kaum eine hervorragende Rolle spielen kann, sondern nur in Gemeinschaft mit den Hydroxyden des Eisens, der Thonerde und den Carbonaten des Calciums und Magnesiums.

Dieselbe Abnahme der Absorptionsfähigkeit wiederholt sich in analoger Weise bei den übrigen Bodenarten und Verwitterungsproducten, welche zur Untersuchung gelangten. Besonders erwähnenswerth ist die geringe Absorptionsfähigkeit des Sandsteinbodens, der nur circa 2 % in Säuren lösliche Bestandtheile enthält. Ausserdem die verhältnissmässig hohe Absorption des verwitterten Buntsandsteins, welcher 3 % in Salzsäure lösliches Material einschliesst, unter welchem die Sesquioxyde die Hauptrolle spielen. Aehnliches zeigte das Verwitterungsproduct des Glimmerschiefers, welches ebenfalls reich ist an in Salzsäuren löslichen Sesquioxyden. Berücksichtigen wir ferner noch das Verwitterungsproduct der Bairdienbank, so zeigt sich, dass nach der Behandlung mit 1 % Essigsäure die Absorption über die Hälfte herabsinkt, während die in Säuren löslichen Bestandtheile sich hier zusammensetzen aus einem hohen Procentsatz Kieselsäure und Sesquioxyden bei geringen Mengen von Kalk und Magnesia.

Aus diesen Thatsachen, welche die Versuche einschliessen, geht schlagend hervor, welche Rolle die Carbonate des Calciums und Magnesiums, die Hydroxyde des Eisens und der Thonerde, sowie die hydratische Kieselsäure spielen, während der unverwitterte

Thon kaum eine nennenswerthe Absorption zeigt. Vor Allem zeigt sich ferner, dass der kohlensaure Kalk allein, auch wenn er in grossen Mengen vorhanden ist, die Absorption nicht hervorragend fördert, sondern nur dann, wenn gleichzeitig die entsprechenden Mengen der Sesquioxyde, sowie der hydratischen Kieselsäure vorhanden sind.

Sicher spielen auch bei der chemischen Absorption die Kalk- und Magnesiamengen eine Rolle, welche als Bestandtheile der durch Säuren zersetzbaren Silicate vorhanden sind. Berücksichtigen wir ferner noch das Resultat der Absorptionsversuche mit 15 % Lösung von phosphorsaurem Kali, so sehen wir eine vollkommene Uebereinstimmung gegenüber der Absorptionsfähigkeit zu Ammoniak, wobei noch speciell zu erwähnen ist, dass bei der Phosphorsäure-Absorption der kohlensaure Kalk eine Rolle spielt, nicht minder auch die Hydroxyde des Eisens und der Thonerde.

Die hier niedergelegten Resultate der Absorptionsversuche beweisen ferner, dass die oben ausgesprochene Ansicht über die Ausführung der chemischen Bodenanalyse und Verwitterungsproducte (Anwendung von Essigsäure, dann Salzsäure etc.) ihre vollkommene Berechtigung hat, wenn es sich besonders darum handelt, den Grad der Verwitterung der Silicatgesteine, sowie deren Werth für die Pflanzencultur, beziehungsweise Pflanzenernährung, festzustellen.

Wird der erwähnte Weg bei der chemischen Untersuchung, wie solcher bei den Analysen der Lössbildungen befolgt wurde, eingeschlagen, so lässt sich die Bedeutung der Bodenarten, sowie Verwitterungsproducte der Gesteine für die Pflanzenernährung im Allgemeinen aus den Resultaten der Analyse feststellen.

Studien über die Absorptionsfähigkeit der Bodenarten

von

O. Baumgarten.

Von allen chemisch-physikalischen Eigenschaften der Ackererde verdient wohl die Absorptionsfähigkeit derselben, welche auf die Vegetation einen so bedeutenden Einfluss ausübt, vor Allem die eingehendste Berücksichtigung und verlangt, wenngleich reiche Erfahrung auf diesem Gebiete vorliegt, zur weiteren Ausbildung weitere Experimentalstudien.

Um in dieser Richtung einen Beitrag zu liefern, wurde eine Arbeit auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger begonnen, deren Resultate ich mir in Folgendem vorzulegen erlaube.

Bekanntlich versteht man unter Absorption die Eigenschaft der Ackererde, aus Lösungen von Pflanzennährstoffen die letzteren in der Weise aufzunehmen und zu binden, dass dieselben der Erde durch reines Wasser nicht mehr entzogen werden können.

Besässe die Ackererde dieses Absorptionsvermögen nicht, so würden in den Boden gelangte Pflanzennährstoffe vom Wasser gelöst und fortgeschwemmt werden; die einzelnen Mineralstoffe würden von dem eindringenden Regenwasser immer mehr ausgelaugt und die Vegetation ginge zu Grunde.

Dadurch, dass die Absorption diese Pflanzennährstoffe unlöslich macht und somit vor dem Auswaschen schützt, macht sie eine wirksame Düngung möglich und wird für die Fruchtbarkeit von höchster Bedeutung.

Für die letztere ist es im hohen Grade wichtig, dass der Boden gerade die kräftigsten Nährmittel, wie Kali, Ammoniak, Phosphorsäure, welche die Existenz der Pflanzen bedingen und desshalb dem Boden in Gestalt von Düngemitteln geboten werden, am stärksten absorbirt und dadurch für die Pflanzen eine beständige Nährquelle wird.

Dass über die Absorption der Bodenarten schon die vielseitigsten Versuche sowohl im Grossen wie auch in chemischen Laboratorien angestellt worden sind, ist bei der Wichtigkeit dieser Eigenschaften für die Vegetation nicht zu verwundern, ebensowenig auch, dass trotz dieser vielen Versuche noch viele hierauf bezügliche Fragen einer eingehenden Behandlung bedürfen.

Die früher benutzten Methoden zur Bestimmung des Absorptionsvermögens der Ackererde beruhten auf der Einwirkung möglichst verdünnter Lösungen von Ammon-Kalisalzen etc. auf dieselbe, weil man der irrthümlichen Ansicht war, dass die mineralischen Nährstoffe vorzugsweise in der Bodenflüssigkeit vorhanden seien, da das im Boden circulirende Wasser nur sehr geringe Mengen dieser Nährstoffe enthält.

Man glaubte sich daher gezwungen, nur ganz verdünnte Lösungen zu den Absorptions-Bestimmungen zu verwenden und erst später kam man zu der Ansicht, dass die Bodenflüssigkeit ein Product der Absorption sei und letzterem Processe ihre Entstehung verdanke.

Pillitz[1]) war der Erste, der durch seine Versuche feststellte, dass zur völligen Aussättigung einer Ackererde eine concentrirte Lösung nöthig sei, nachdem durch Anwendung nach und nach verstärkter Lösungen auch die jedesmalige Absorption gestiegen war. Hiernach scheint es geboten, zum Studium gewisser Absorptionsgesetze vor allen Dingen erst einen constanten Aussättigungspunkt der Erde gegenüber den wichtigsten Pflanzennährstoffen zu erzielen.

Nach diesem Principe wurden mit verschiedenen Bodenarten Versuche angestellt, wobei einerseits die Absorptionsfähigkeit gegen Chlorammonium und phosphorsaures Kali, anderseits die Frage der Verdrängung des absorbirten Ammon durch Kali und umgekehrt in Erwägung gezogen wurde, ferner auch die Bodenarten hinsichtlich ihrer mechanischen Gemengtheile und chemischen Beschaffenheit untersucht wurden.

Zunächst folgen Mittheilungen über die Beschaffenheit der bei den Versuchen benutzten Bodenarten, der mechanischen und chemischen Analyse, sowie der Methoden der Untersuchung.

---

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 1875. Seite 55 u. 285.

Bei der Wegnahme jedes einzelnen Bodens für die vorliegenden Versuche wurde ein Gemisch von Krume und Untergrund hergestellt und dieses, in dünnen Schichten ausgebreitet, mehrere Tage an der Luft stehen gelassen. Um einige Aufschlüsse über den Verwitterungsgrad und die leicht löslichen Bestandtheile zu erhalten, wurden die einzelnen Bodenarten im völlig lufttrockenen Zustande einer mechanischen Trennung und einer chemischen Analyse unterworfen.

Die mechanische Trennung wurde vermittelst der Knop'schen Bodensiebe, welche aus fünf Abtheilungen von 6 1/2 mm bis zu 1/2 mm Maschenweite bestehen, durch Absieben und Schlämmen bewerkstelligt und so dieselben in: 1. Gesteinstrümmer oder Gerölle, 2. Grobkies, 3. Mittelkies, 4. Feinkies, 5. abschlämmbare Theile, 6. Feinerde getrennt.

Zu den Absorptionen wurde nur die Feinerde, welche ja die Fruchtbarkeitsfactoren in sich trägt und daher die wichtigsten Einflüsse auf die Vegetation und die Vorgänge im Boden ausübt, verwendet, und war es erforderlich, diese erst einer näheren Untersuchung zu unterziehen, um Aufschluss über etwaige Löslichkeit der bereits in ihr gebundenen Nährstoffe zu erhalten.

Die chemische Untersuchung der Feinerde geschah in folgender Weise:

Als Lösungsmittel wurde zunächst eine einprocentige Essigsäure angewendet und mit dieser die Bodenarten unter bisweiligem Umschütteln 24 Stunden in der Kälte in Berührung gelassen. Der Rückstand dieser essigsauren Lösung wurde nach völligem Auswaschen mit einer zehnprocentigen Salzsäure zwei Stunden hindurch bei Siedetemperatur behandelt.

Zum Schluss wurde aus dem gut ausgewaschenen Rückstande des salzsauren Filtrates noch die hydratische Kieselsäure vermittelst einer Kalilauge, welche zwanzig Procent Kalihydrat und fünf Procent kohlensaures Kali enthielt, aufgenommen und nach dem Eindampfen mit Salzsäure durch Wasser wieder abgeschieden.

In den essigsauren und salzsauren Filtraten wurden Kieselsäure, Eisen mit Thonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien und Phosphorsäure nach den bekannten Methoden bestimmt.

Nach Abscheidung der Kieselsäure wurde durch Ammonfällung das Gesammtgewicht von Eisen und Thonerde ermittelt und aus

diesen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Nach Fällung des Kalkes durch Ammonoxalat geschah die Trennung der Magnesia, die nur in geringen Mengen vorhanden war, von den Alkalien durch Glühen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd.

Die Gesammtalkalien wurden als Chloride bestimmt, hiervon das Kalium als Kaliumplatinchlorid getrennt und das Natrium aus der Differenz bestimmt.

Ausser diesen Untersuchungen wurde noch das hygroskopische Wasser durch Erhitzen einer abgewogenen Menge bei 110 ^{0} C. bis zu constantem Gewicht und durch Glühen des Rückstandes unter Abzug obigen Wassers der Gesammtglühverlust ermittelt.

Die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers geschah im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrome mit vorgelegtem gewogenen Chlorcalciumrohre.

Die Absorptionsversuche selbst wurden in 80 cm langen, 2$^1/_2$ cm weiten, 200 ccm Flüssigkeit fassenden Glasröhren vorgenommen, an deren unteren spitz ausgezogenen Enden ein mit Quetschhahn versehener Gummischlauch zum Ablassen der Flüssigkeit befestigt war. Um einen möglichst klaren Abfluss zu erzielen und zu verhüten, dass Erdetheilchen von der Flüssigkeit mit fortgerissen würden, wurden die Glasröhren unten mit einer Schicht grob zerstossenen Glases versehen und auf diese Glaswolle geschichtet.

Nach diesen Vorbereitungen wurden je 50 gr Feinerde der betreffenden Bodenarten in lockerem Zustande in die Röhren geschüttet und 100 ccm der betreffenden Absorptionsflüssigkeit darauf gegossen.

Die Dauer der Absorptionen wurde auf 48 Stunden festgesetzt, um dadurch eine vollständige Aussättigung des Bodens mit der Absorptionsflüssigkeit zu erreichen, und während dieser Zeit der Boden mit der Flüssigkeit im verschlossenen Glasrohr und bei gewöhnlicher Temperatur der vollständigen Ruhe überlassen.

Als Absorptionsflüssigkeiten wurden benützt:

1. Eine Lösung von Chlorammonium, welche in 100 ccm 6,67 gr Chlor und 3,193 gr Ammoniak, entsprechend 10,053 gr, NH_4Cl, enthielt.

2. Eine Lösung von phosphorsaurem Kali, welche in 100 ccm 5,429 gr P_2O_5 und 4,105 gr K_2O enthielt.

Mit diesen Lösungen wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass zunächst 50 gr Feinerde eines jeden Bodens mit 100 ccm der entsprechenden Chlorammoniumlösung in der oben beschriebenen Weise in Berührung gebracht und nach dem Ablassen der Flüssigkeit auf denselben mit Chlorammonium gesättigten Boden 100 ccm der Lösung von phosphorsaurem Kali gegossen wurde, so dass eine Wechselwirkung von Chlorammonium mit phosphorsaurem Kali eintreten musste.

Auf dieselbe Weise wurden die zuerst mit phosphorsaurem Kali gesättigten Erden mit Chlorammonium behandelt.

Schliesslich wurden die bei der chemischen Analyse aus dem essigsauren und salzsauren Auszuge verbliebenen Rückstände, vorwiegend aus Thon bestehend, denselben Absorptions-Versuchen unterzogen.

Sämmtliche Flüssigkeiten beziehungsweise Lösungen von Chlorammonium und phosphorsaurem Kali wurden, nachdem dieselben mit den betreffenden Bodenarten in Berührung gebracht waren, wieder untersucht und darin der Gehalt an Ammoniak, Chlor, Phosphorsäure und Kali bestimmt.

Die Ammoniakbestimmung geschah im Knop'schen Azotometer durch Zersetzung mittelst unterbromigsauren Natrons als Ammoniakstickstoff und wurde nach den Dietrich'schen Stickstofftabellen auf Ammoniak umgerechnet.

Das Chlor wurde volumetrisch nach der Volhard'schen Methode mit einer Silberlösung, von welcher 1 ccm = 0,00383 gr Chlor entsprach, unter Zurücktitriren mit gegen die Silberlösung eingestellter Rhodanammonlösung bestimmt.

Die Phosphorsäure wurde volumetrisch mittelst essigsaurer Uranlösung, von der 1 ccm = 0,0061 P_2O_5 anzeigte, als P_2O_5 ermittelt.

Die Kalibestimmung geschah gewichtsanalytisch nach bekannten Methoden.

Aus der Differenz zwischen der ursprünglichen und der absorbirten Lösung wurden die Absorptionscoëfficienten ermittelt und auf 100 gr Feinerde umgerechnet.

Charakteristik der Bodenarten, die zu den Absorptions-Versuchen dienten, und deren Zusammensetzung:

1. Ein Keuperflugsand aus dem Walde bei Buckenhof in der Nähe Erlangens, hellbraun, von mittelfeinem Korn und der Hauptsache nach aus Quarz bestehend.

Ueber die Zusammensetzung desselben geben die beifolgenden Tabellen Aufschluss, welche die Resultate der mechanischen und chemischen Analyse enthalten.

Boden I: Flugsand.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes	
		in Grammen	in Procenten
$6^1/_2$ (ursprüngl. Grösse)	Gesteinstrümmer	3	0,15
$4^1/_2$	Grobkies	3	0,15
2	Mittelkies	13	0,66
1	Feinkies	120	6,05
$^1/_2$	abschlämmbare Theile	1413	71,29
—	Feinerde	430	21,69

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	6,015	1,0425 *)
Fe_2O_3 Al_2O_3	0,009	3,1827
Mn	Spuren	—
CaO	0,1175	0,019
MgO	0,040	Spuren
K_2O	0,006	0,035
Na_2O	0,0121	0,024
P_2O_5	0,0017	0,0193
Gesammtmenge der löslichen Bestandtheile	0,2013	4,3225
Unlöslicher Rückstand	97,8487	93,5262

*) = 0,9275 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopische Wasser	0,53
Chemisch gebundenes Wasser	1,95
Gesammt-Glühverlust	1,80

2. Ein Stubensandsteinboden, welcher einem Steinbruche des Burgberges entnommen wurde und ebenfalls den in der Umgebung von Erlangen mächtig entwickelten Schichten des oberen Keupers angehört und als directes Verwitterungsproduct des Stubensandsteines betrachtet werden kann.

Die Resultate der Analyse ergaben:

Boden II: Stubensandstein.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gewicht des Rückstandes in Procenten
$6^1/_2$	Gesteinstrümmer	8,5	0,67
$4^1/_2$	Grobkies	1,5	0,11
2	Mittelkies	38	3,00
1	Feinkies	208	16,45
$^1/_2$	abschlämmbare Theile	585	46,28
—	Feinerde	423	33,46

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	0,05	4,80 *)
Fe_2O_3, Al_2O_3	0,0579	2,46
Mn	Spuren	—
CaO	0,16	0,055
MgO	—	Spuren
K_2O	0,736	0,039
Na_2O	0,298	0,01
P_2O_5	0,0121	0,29
Gesammtmenge der löslichen Bestandtheile	1,314	7,654
Unlöslicher Rückstand	94,136	86,482

*) = 4,39 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopisches Wasser	1,96
Chemisch gebundenes Wasser	4,55
Gesammt-Glühverlust	5,05

3. Ein hellbrauner, lehmiger Ackerboden, von den Ländereien des in der Nähe gelegenen Rittergutes „Rathsberg" stammend und der unteren Juraformation angehörend.

Boden III: Rathsberg-Acker.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gewicht des Rückstandes in Procenten
$6^1/_2$	Gesteinstrümmer	2	0,14
$4^1/_2$	Grobkies	31	2,22
2	Mittelkies	303	21,72
1	Feinkies	420	30,10
$^1/_2$	abschlämmbare Theile	67	4,80
—	Feinerde	572	48,17

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	0,021	2,881 *)
Fe_2O_3 Al_2O_3	0,014	6,376
Mn	Spuren	—
CaO	0,157	0,101
MgO	0,094	—
K_2O	0,024	0,144
Na_2O	0,002	0,018
P_2O_5	0,002	0,0278
Gelöste Menge	0,314	9,5508
Unlöslicher Rückstand	91,686	82,1352

*) = 2,646 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopisches Wasser	3,27
Chemisch gebundenes Wasser	8,00
Gesammt-Glühverlust	10,93

4. Ein graublauer bis bräunlicher Ackerboden aus der Liasformation, am Fusse des Hetzlas, eines fränkischen Jurazuges, entnommen. Dieser Boden zeigte Stücke bis zur Haselnuss gross noch deutlich erkennbar schiefriger Structur.

Boden IV: Liasboden.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gewicht des Rückstandes in Procenten
$6^1/_2$	Gesteinstrümmer	61	4,13
$4^1/_2$	Grobkies	82	5,55
2	Mittelkies	164	11,11
1	Feinkies	410	27,77
$^1/_2$	abschlämmbare Theile	54	3,65
—	Feinerde	705	47,76

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	0,028	3,464 *)
Fe_2O_3, Al_2O_3	0,01	5,906
Mn	—	—
CaO	0,174	0,038
MgO	0,044	0,044
K_2O	0,052	0,076
Na_2O	0,02	0,094
P_2O_5	0,004	0.06
Gesammtlösliche Substanz	0,332	9.682
Unlöslicher Rückstand	88,368	78.686

*) = 2,174 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopisches Wasser	3,55
Chemisch gebundenes Wasser	11,30
Gesammt-Glühverlust	12,34

5. Ein hellbrauner thoniger Ackerboden, welcher von der mittleren Höhe desselben Hetzlas stammt und der Doggerformation (brauner Jura) angehörend als Verwitterungsproduct des Personatussandsteins betrachtet werden kann.

Boden V: Doggerboden.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gewicht des Rückstandes in Procenten
6 1/2	Gesteinstrümmer	116	5,83
4 1/2	Grobkies	80	4,02
2	Mittelkies	100	5,03
1	Feinkies	94	4,72
1/2	abschlämmbare Theile	80	4,02
—	Feinerde	1520	76,38

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	0,02	3,385 *)
Fe_2O_3 Al_2O_3	0,0174	7,190
Mn	—	—
CaO	0,075	Spuren
MgO	—	0,24
K_2O	0,603	0,119
Na_2O	0,702	0,320
P_2O_5	0,0026	0,115
Gesammtlösliche Substanz	1,4200	11,369
Unlöslicher Rückstand	95,75	84,381

*) = 3,28 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopisches Wasser	0,66
Chemisch gebundenes Wasser	2,83
Gesammt-Glühverlust	2,74

6. Ein Ackerboden von derselben Fundstätte (Hetzlas), direct über den Personatusschichten gelagert und dem weissen Jura, speciell den Plattenkalken entstammend.

Boden VI: Plattenkalkboden.

Tabelle I.

Mechanische Analyse.

Maschenweite der Siebe in Millimetern	Form des Rückstandes	Gewicht des Rückstandes in Grammen	Gewicht des Rückstandes in Procenten
6½	Gesteinstrümmer	88,5	5,63
4½	Grobkies	135	8,59
2	Mittelkies	293	18,65
1	Feinkies	352,5	23,07
½	abschlämmbare Theile	150	9,54
—	Feinerde	552	35,13

Tabelle II.

Chemische Analyse der Feinerde.

100 Gramm Feinerde	mit 1% Essigsäure	mit 10% Salzsäure
SiO_2	0,14	22,17 *)
Fe_2O_3, Al_2O_3	0,036	10,101
Mn	—	—
CaO	0,77	0,21
MgO	—	—
K_2O	0,519	0,157
Na_2O	0,294	0,015
P_2O_5	0,004	0,129
Gesammtlösliche Substanz	1,763	32,782
Unlöslicher Rückstand	85,587	52,805

*) = 18,87 hydratische SiO_2.

Tabelle III.

Feuchtigkeit und Glühverlust der Feinerde.

Hygroscopisches Wasser	7,35
Chemisch gebundenes Wasser	12,65
Gesammt-Glühverlust	13.34

Mit diesem Material wurden Absorptionsversuche angestellt, um über folgende Fragen Aufschluss zu erhalten:

1. Wie verhält sich das Absorptionsvermögen der einzelnen Bodenarten gegen die concentrirten Lösungen von Chlorammonium einerseits und von phosphorsaurem Kali anderseits, werden beide Absorptionsflüssigkeiten von allen Bodenarten in äquivalenten Mengen gebunden oder besitzen einzelne Böden für den einen Pflanzennährstoff ein höheres Absorptionsvermögen wie für den anderen?

2. Sind einzelne oder alle Bodenarten, welche die Chlorammoniumlösung bereits absorbirten, noch im Stande, auf eine Lösung von phosphorsaurem Kali oder im umgekehrten Verhältniss mit phosphorsaurem Kali gesättigt, auf Chlorammonium absorbirend einzuwirken und unter welchen Verhältnissen findet diese Wechselwirkung statt?

3. Wie verhalten sich die Rückstände der zur chemischen Analyse mit Essigsäure und Salzsäure ausgezogenen Bodenarten den beiden obengenannten Absorptionsflüssigkeiten gegenüber und in welchem Verhältniss stehen die Absorptionsverhältnisse dieser Rückstände den ursprünglichen Bodenarten gegenüber?

Bevor zur Beantwortung dieser Fragen geschritten wird, sei hier einiger Arbeiten gedacht, welche bereits auf dem Gebiete der Absorptionslehre mit Hinweis auf die erwähnte Fragestellung gemacht wurden.

Knop[1]) stellte zuerst Vergleiche zwischen der Kali- und Ammoniakabsorption an und fand bei seinen Beobachtungen, dass niederen Ammoniak- auch niedere Kaliabsorptionen und höheren Ammoniak- höhere Kaliabsorptionen entsprechen.

Erst Pyllitz[2]) gelang es durch Anwendung concentrirter Flüssigkeit, nachdem seine zahlreichen Versuche mit verdünnter zu keinem befriedigenden Resultate geführt hatten, festzustellen, dass zwischen Kali- und Ammoniakabsorption eine Aequivalenz bestehe. Zu diesem Zwecke sättigte er verschiedene Bodenarten mit concentrirten Lösungen von Chlorammonium einerseits und phosphorsaurem Kali anderseits und berechnete aus den Durchschnittszahlen der beiden Absorptionen die Aequivalenz derselben.

Er bemerkt dazu, dass es selbstverständlich sei, dass die Absorptionsgrösse der Phosphorsäure bei einer und derselben Gattung mit der des Kalis und Ammoniaks in kein äquivalentes Verhältniss zu bringen sei, vielmehr schienen ihm die beiden Agentien gewissermassen Gegensätze zu bilden insofern, als ein Boden, der geneigt sei, grosse Quantitäten einer Säure zu binden, desto geringere Mengen von Alkali zu absorbiren im Stande sein würde und umgekehrt.

Ebenderselbe[3]) stellte auch Versuche an, die Einwirkung von phosphorsaurem Kali auf einen Boden, der bereits mit Chlorammonium gesättigt war, kennen zu lernen und mit den Resultaten Vergleiche zwischen der Absorption der Ackererde und der der Thierkohle anzustellen.

Zu diesem Zwecke brachte er 50 Gramm einer mit Chlorammonium vorher gesättigten Erde mit einer Lösung von phosphorsaurem Kali, welche 7,0623 % Phosphorsäure und 6,44 % Kali enthielt, im Verdrängungsrohr in Berührung und fand, dass nur 1,570 Phosphorsäure, dagegen kein Kali absorbirt waren.

Bei einem zweiten Versuche, bei dem eine Lösung von 15,579 % Phosphorsäure und 14,31 % Kali auf 50 Gramm einer mit Salmiak gesättigten Erde angewandt wurde, waren ebenfalls 1,607 Phosphorsäure, aber kein Kali absorbirt.

---

[1]) Bonitirung der Ackererde 1872. Seite 45.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1875. Seite 286.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie 1875. Seite 287.

Diese Resultate berechtigten ihn zu der Annahme,

1. dass eine mit einer Basis ausgesättigte Erde das Absorptionsvermögen für eine Säure nicht zu alteriren vermag;
2. dass die Aufnahme aus einer neutralen Lösung von phosphorsaurem Kali nicht in dem Verhältniss stattfindet, in welchem diese beiden Stoffe in der ursprünglichen Lösung enthalten sind.

Peters[1]), der sich mit den Absorptionsversuchen ebenfalls beschäftigte, erklärt nach den Resultaten seiner Versuche, dass das Kali am energischsten aus dem phosphorsauren Kali absorbirt werde und begründet diese Thatsache aus dem Umstande, dass, wenn dieses Salz mit dem Boden in Berührung komme, nicht nur das Kali, sondern auch die Phosphorsäure eine Absorption erleide. Er fand ferner, dass niemals die Gesammtmasse des Kali's aus einer Lösung absorbirt wurde.

Rautenberg[2]) machte die Entdeckung, dass mit dem Gehalt eines Bodens an Eisenoxyd und Thonerdehydrat auch das Absorptionsvermögen steige.

In Bezug auf die Phosphorsäure-Absorption sagt Heyden[3]), dass ein Boden, der schon mit Salzsäure ausgezogen sei, weniger Phosphorsäure zu binden vermöge als im ursprünglichen Zustande.

Kellner[4]) bestimmte die Aussättigungscapacität des Bodens speciell für Ammoniak und stellte fest, dass ein leichter Boden von einer zehnprocentigen Chlorammonlösung vollständig ausgesättigt werde, während humus- und zeolithreiche Erden, überhaupt solche, welche ein hohes Absorptionsvermögen besitzen, zu ihrer Aussättigung einer concentrirten Lösung bedürfen.

Derselbe[5]) lieferte noch einen interessanten Beitrag über die Verdrängungsweise des Kalis aus einer mit Kali gesättigten Erde durch Chlorammonium, was ihm erst unter Anwendung erwärmter Lösung gelang, und gibt dazu folgende Erklärung ab:

---

[1]) Landwirthschaftl. Bodenkunde 1876. S. 332.
[2]) Ebendaselbst.
[3]) Ebendaselbst S. 345.
[4]) Landwirthschaftl. Versuchsstation 1886. S. 354.
[5]) Ebendaselbst S. 360.

„Das in einem Boden durch Absorption gebundene Kali lässt sich durch Digestion mit einer in der Kälte gesättigten Chlorammonlösung unter Anwendung von Wärme vollständig in Lösung überführen!“

Diese kurzen Betrachtungen über auf dem Gebiete der Absorption bereits gemachte Erfahrungen mögen den Uebergang bilden zur Erläuterung der mit obigen Bodenarten vorgenommenen Absorptionsversuche und der dabei erzielten Resultate.

Zur Beantwortung der ersten Frage, die Absorptionsfähigkeit der einzelnen Erden für Chlorammonium und phosphorsaures Kali, resp. für Chlor und Ammoniak einerseits und Phosphorsäure und Kali anderseits, kennen zu lernen, wurden die betreffenden Bodenarten (Feinerden), deren Gehalt an leicht löslichen Bestandtheilen bereits durch die chemische Analyse ermittelt war, mit concentrirten Lösungen von Chlorammonium und phosphorsaurem Kali von bekanntem Gehalt in Berührung gebracht.

100 gr Feinerde absorbirten aus 200 ccm Chlorammoniumlösung folgende Mengen von Chlor und Ammoniak, resp. Stickstoff:

Tabelle I.

Absorption von Chlorammonium.

100 Gramm Feinerde absorbirten	NH_3	Cl	N
Plattenkalkboden	2,428 = 5,086 Cl	4,808	2,006
Liasboden	2,364 = 4,938 „	3,284	1,948
Rathsberg-Acker	2,086 = 4,356 „	3,200	1,718
Doggerboden	1,584 = 3,337 „	3,214	1,304
Stubensandstein	1,522 = 3,178 „	3,016	1,254
Flugsand	1,356 = 2,838 „	2,540	1,118

Aus den Zahlen dieser Tabelle lässt sich entnehmen, dass die beiden Bodenarten der oberen und unteren Juraformation das stärkste Bindungsvermögen für Ammoniak besassen, während die aus der Keuperformation weniger absorbirten.

Unterzieht man diese Ammoniakabsorptionen der einzelnen Erden einem Vergleich mit den durch die chemische Analyse derselben gewonnenen Resultaten, so ergibt sich, dass mit dem Gehalt

an leicht löslichen Bestandtheilen, speciell an hydratischer Kieselsäure und Thonerde, auch das Absorptionsvermögen wächst, dass somit alle die Bodenarten, welche reich an diesen Bestandtheilen waren, mehr Ammoniak absorbirten, als die an löslichen Bestandtheilen ärmeren.

Dem entsprechend wurde auch das Chlor absorbirt, das heisst, ein Boden, der viel Ammoniak absorbirte, band auch viel Chlor und umgekehrt.

Die absorbirte Menge Chlor entsprach nicht ganz dem Verhältniss, in welchem dasselbe zum Ammoniak zur Bildung von Chlorammonium steht und ist daraus der interessante Schluss zu ziehen, dass das Chlorammonium während der Absorption eine Zersetzung in seine beiden Bestandtheile, Chlor und Ammoniak, durch den Boden erlitt und eine Umsetzung mit den Bodenbestandtheilen jedenfalls eintrat.

Der zweite Versuch wurde mit der Lösung von phosphorsaurem Kali ausgeführt und dabei folgende, in Tabelle II aufgezeichnete Resultate erzielt:

Tabelle II.

Absorption von phosphorsaurem Kali.

100 Gramm Feinerde absorbirten	P_2O_5	K_2O
Plattenkalkboden	4,514 = 3,412 K_2O	3,504
Liasboden	3,88 = 2,932 „	3,440
Rathsberg-Acker	3,538 = 2,684 „	3.160
Flugsand	2,074 = 1,58 „	1,826
Stubensandstein	1,764 = 1,32 „	1,640
Doggerboden	1,154 = 0,872 „	1,128

Die obige Tabelle liefert den Beweis, dass die Absorption von Kali eine stärkere war, als wie die von Phosphorsäure.

Im Uebrigen verhielten sich auch hier die Bodenarten wie bei der Ammoniakabsorption, indem die mit höherem Gehalt an löslichen Bestandtheilen stärker absorbirten als die gehaltloseren.

Vergleicht man die Ammoniakabsorptionen mit denen des Kali's, so zeigen sich folgende Verhältnisse:

Tabelle III.

Vergleich der Ammoniak- mit der Kali-Absorption.

100 Gramm Feinerde	von Chlorammonium		von phosphorsaurem Kali	
	Cl	NH_3	K_2O	P_2O_5
Plattenkalkboden	4,808	2,428	3,504	4,514
Liasboden	3,284	2,364	3,440	3,880
Rathsberg-Acker	3,200	2,086	3,160	3,538
Doggerboden	3,214	1,584	1,826	1,45
Stubensandstein	3,016	1,522	1,128	1,764
Flugsand	2,540	1,356	1,640	2,074

Aus dem Inhalt dieser Tabelle lässt sich Folgendes schliessen:

Die Durchschnittszahl für NH_3 (absorbirt) ist = 1,89.

Die des absorbirten K_2O . . . . = 2,44.

Die angewandte Chlorammoniumlösung enthält in 200 ccm = 6,386 NH_3.

Die Lösung von phosphorsaurem Kali . . = 8,210 K_2O.

1,89 NH_3 : 6,386 NH_3 = 3,37 = 30,06 % NH_3.

2,44 K_2O : 8,210 K_2O = 3,36 = 29,72 % K_2O.

Demnach absorbirten die Bodenarten im Durchschnitt

$$= \frac{30{,}06\ \%\ NH_3}{29{,}72\ \%\ K_2O},$$

somit gleiche Gewichtsmengen von NH_3 und K_2O.

Die auf ein Molek. NH_3 berechneten Kalimengen in Molekularverhältnissen angegeben sind folgende:

1. Plattenkalkboden = 0,143 NH_3 = 0,0745 KOH
2. Liasboden . . . = 0,0139 „ = 0,0731 „
3. Rathsberg-Acker = 0,122 „ = 0,0672 „
4. Doggerboden . . = 0,0932 „ = 0,0389 „
5. Flugsand . . . = 0,0895 „ = 0,0349 „
6. Stubensandstein = 0,0797 „ = 0,024 „

Demnach verhält sich die Durchschnittszahl
von KOH = 0,2381 und
von NH_3 = 0,3983 wie 1,6 : 1.

Das absorbirte Chlor und die Phosphorsäure stehen sich in einem ähnlichen Verhältnisse gegenüber wie Ammoniak und Kali.

Die angewandte Chlorammoniumlösung enthielt

in 200 ccm = 13,34 gr Cl.

Die Lösung von phosphorsaurem Kali . . = 10,858 P_2O_5.

Davon absorbirten die Bodenarten im Durchschnitt

= 3,383 Cl und 2,820 P_2O_5.

3,383 Cl : 13,34 Cl = 3,94 Cl = 26,85 % Cl.

2,82 P_2O_5 : 10,858 P_2O_5 = 3,985 P_2O_5 = 25,97 % P_2O_5.

Aus dieser Berechnung lässt sich schliessen, dass die betreffenden Bodenarten aus den Absorptionsflüssigkeiten gleiche Procentsätze Kali und Ammoniak einerseits und Phosphorsäure und Chlor anderseits absorbirten, dass aber die beiden Absorptionscoëfficienten für Kali und Ammoniak nicht im äquivalenten Verhältniss zu einander standen, sondern wie = 1,6 : 1 im Durchschnitt.

Um das Princip der zweiten Frage, die Wechselwirkung von Chlorammonium mit phosphorsaurem Kali und umgekehrt bei der Bodenabsorption zu ergründen, wurden zunächst die Bodenarten, welche bereits mit phosphorsaurem Kali gesättigt waren, mit der Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt in Berührung gebracht und hierdurch folgende Absorptionsresultate gewonnen:

Tabelle IVa.

Absorption von Chlorammon nach vorhergehender Behandlung mit phosphorsaurem Kali.

Angewandt 100 Gramm Feinerde	Absorbirt			In Lösung gegangen resp. verdrängt	
	NH_3	Cl	N	P_2O_5	K_2O
Stubensandstein	1,770 = 3,696 Cl	3,322	1,458	0,610 = 0,46 K_2O	0,410
Doggerboden	1,588 = 3,316 „	3,138	1,307	1,464 = 1,084 „	1,078
Plattenkalkboden	1,516 = 3,169 „	2,05	1,250	1,61 = 1,218 „	0,843
Flugsand	1,124 = 2,362 „	1,87	0,926	2,027 = 1,532 „	1,478
Rathsberg-Acker	1,098 = 2,292 „	2,234	0,904	1,342 = 1,262 „	1,216
Liasboden	0,49 = 1,024 „	0,816	0,404	1,098 = 0,82 „	0,330

Aus der Zusammenstellung dieser Versuchsreihe ergibt sich die interessante Thatsache, dass diejenigen Bodenarten, welche bei

der ersten Ammoniakabsorption ein schwächeres Absorptionsvermögen zeigten, durch die Gegenwart des bereits absorbirten phosphorsauren Kalis mehr Ammoniak zu binden vermochten, und umgekehrt zeigten die besseren Bodenarten hier ein geringeres Absorptionsvermögen.

So z. B. absorbirte der Stubensandsteinboden, welcher bei der ersten Ammoniakabsorption auf einer ganz niederen Stufe stand, hier am meisten Ammoniak und hat dem ersten Versuche gegenüber ein „Plus“ an Ammoniak aufzuweisen, während fast alle anderen Bodenarten ein „Minus“ zu verzeichnen haben.

Interessant ist das Verhalten der Phosphorsäure und des Kalis, welche vom Boden bereits absorbirt bei der Einwirkung von Ammoniak wieder durch dasselbe verdrängt wurden und zwar im ungefähren Verhältnisse zur Ammoniakaufnahme.

Alle diejenigen Bodenarten, welche hier ein höheres Absorptionsvermögen für Ammoniak zeigten, verloren wieder dementsprechend mehr von der absorbirten Kali und Phosphorsäure als wie diejenigen, welche weniger Ammoniak absorbirten.

Ein Vergleich zwischen der früheren Ammoniakabsorption und den hier gewonnenen Resultaten gibt nachstehende Uebersicht:

Tabelle IVb.

Vergleich der Chlor- und Ammoniak-Absorptionen von den mit phosphorsaurem Kali gesättigten Bodenarten mit den früheren.

Auf 00 Gramm Feinerde berechnet	Absorbirt						Durch NH_3 und Cl aus dem Boden verdrängt		Noch im Boden gebunden	
	NH_3			Cl						
	Bei Gegenwart von K_2O und P_2O_5	früher	Differenz	Bei Gegenwart von K_2O und P_2O_5	früher	Differenz	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O
.bensandstein	1,770	1,522	+ 0,248	3,322	3,016	+ 0,306	0,610	0,410	1,154	0,718
gerboden	1,588	1,584	+ 0,004	3,138	3,214	— 0,076	1,464	1,078	—	0,748
ttenkalkboden	1,516	2,428	— 0,912	2,05	4,808	— 2,758	1,610	0,443	2,904	3,061
gsand	1,124	1,356	— 0,232	1,870	2,54	— 0,67	2,027	1,478	0,047	0,162
hsberg-Acker	1,098	2,086	— 1,968	2,234	3,20	— 0,966	1,342	1,216	2,196	1,944
sboden	0,490	2,364	— 1,874	0,816	3,284	— 2,468	1,098	0,33	2,782	3,110

Um den zweiten Theil dieser Frage, die Einwirkung von phosphorsaurem Kali auf einen mit Chlorammonium gesättigten Boden zu erforschen, wurden die bereits mit Chlorammonium in Berührung gewesenen Böden mit der Lösung von phosphorsaurem Kali versetzt und hierbei folgende in Tab. Va. zusammengestellte Resultate erhalten:

Tabelle Va.

Absorption von Kali und Phosphorsäure nach vorhergehender Behandlung von Chlor-Ammonium.

100 Gramm Feinerde	Absorbirt		In Lösung gegangen resp. verdrängt		
	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl	N
Plattenkalkboden	3,44	3,356 = 2,418 K_2O	2,16 = 4,513 Cl	3,722	1,78
Doggerboden	1,932	1,342 = 1,014 „	0,668 = 1,391 „	1,76	0.552
Stubensandstein	1,166	1,13 = 0,84 „	0,85 = 1,78 „	1,098	0.702
Rathsberg-Acker	0,692	1,488 = 1,124 „	0,55 = 1,148 „	1,562	0,453
Flugsand	0,412	1,098 = 0,792 „	0,578 = 1,208 „	1,164	0,476
Liasboden	0,302	0,854 = 0,646 „	0,310 = 0,649 „	0,704	0,256

Auch bei dieser Absorption finden sich ähnliche Verhältnisse wie bei den vorhergehenden.

Das vom Boden bereits absorbirte Ammoniak und Chlor gestatten in den meisten Bodenarten nur einem bestimmten Theile Kali und Phosphorsäure den Zutritt, in Folge dessen auch hier eine geringere Absorption wahrzunehmen ist als wie bei der früheren in reinem Boden. Auch hier findet durch den Eintritt des einen Coëfficienten eine Verdrängung des anderen statt und zwar in ähnlicher Weise wie bei der vorhergehenden Ammoniakabsorption.

Der Plattenkalkboden zeigt auch hier wie fast bei allen anderen Versuchen das stärkste Absorptionsvermögen, während der Liasboden, der mit ihm bei der einfachen Absorption von Chlorammonium und phosphorsaurem Kali ziemlich gleichen Schritt hielt, bei den Wechselwirkungen der Absorptionsflüssigkeiten am wenigsten leistete.

Nachstehende Tabelle gibt ein kurzes Bild über die Differenzen zwischen den Phosphorsäure- und Kaliabsorptionen der reinen Bodenarten und denen der mit Chlorammonium gesättigten:

Tabelle Vb.

Vergleich der Kali- und Phosphorsäure-Absorptionen von den mit Salmiak gesättigten Bodenarten mit den früheren.

00 Gramm Feinerde	Absorbirt						In Lösung gegangen resp. verdrängt		Im Boden gebunden	
	K_2O			P_2O_5						
	vom reinen Boden	vom gesättigten Boden	Differenz	vom reinen Boden	vom gesättigten Boden	Differenz	NH_3	Cl	NH_3	Cl
tenkalkboden	3,504	3,44	— 0,064	4,514	3,356	— 1,158	2,16	3,722	0,268	1,088
sboden	3,44	0,302	— 3,138	3,88	0,854	— 3,026	0,31	0,704	2,054	2,580
hsberg-Acker	3,160	0,692	— 2,468	3,538	1,488	— 2,054	0,55	1,562	1,536	1,638
gerboden	1,826	1,932	+ 0,106	1,154	1,342	+ 0,188	0,668	1,760	0,916	1,454
gsand	1,640	0,412	— 0,228	2,074	1,098	— 0,976	0,578	1,164	0,778	1,376
bensandstein	1,128	1,166	+ 0,038	1,764	1,130	0,434	0,85	1,098	0,672	1,918

Zur Beantwortung der dritten Frage wurden die bei der chemischen Analyse verbliebenen Bodenrückstände, welchen durch Anwendung der verdünnten Essigsäure und Salzsäure bereits die leicht löslichen Bestandtheile mit Einschluss der hydratischen Kieselsäure entzogen waren, denselben Absorptionsversuchen unterworfen und geschah die Chlorammoniumabsorption derselben unter folgenden Verhältnissen:

Tabelle VIa.

Absorption der Rückstände mit NH und Cl.

Auf 100 Gramm berechnet	NH_3	Cl	N
Plattenkalkboden	4,82 = 10,09 Cl	4,056	3,98
Liasboden	3,978 = 8,307 „	5,56	3,276
Doggerboden	3,86 = 8,036 „	3,06	3,180
Rathsberg-Acker	3,424 = 7,15 „	5,10	2,82
Flugsand	1,366 = 2,855 „	2,388	1,126
Stubensandstein	—	—	—

Mit Ausnahme des Flugsandes, welcher bei diesem Versuche dieselbe Absorptionshöhe erreichte wie bei den Absorptionen der ursprünglichen Bodenarten, und des Stubensandsteinbodens, dessen Absorptionskraft vollständig erschöpft war, absorbirten diese Bodenarten, ihrer löslichen Bestandtheile beraubt, mehr Ammoniak als wie im ursprünglichen Zustande.

Die Chlorabsorptionen, mit den früheren verglichen, weisen einige Schwankungen auf, sind aber im Allgemeinen hier energischer.

Eine kurze Uebersicht über die Vergleiche zwischen diesen Ammoniakabsorptionen und den vorhergehenden ist in folgender Tabelle gegeben:

Tabelle VIb.

Vergleich der Salmiak-Absorptionen der ursprünglichen Bodenarten mit denen der Rückstände.

Auf 100 Gramm berechnet	Ursprüngliche Bodenarten			Rückstände		
	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N
Plattenkalkboden	2,428	4,808	2,006	4,82	4,056	3,98
Liasboden	2,364	3,284	1,984	3,978	5,56	3,276
Rathsberg-Acker	2,086	3,20	1,718	3,424	5,10	2,82
Doggerboden	1,584	3,214	1,304	3,86	3,06	3,18
Stubensandstein	1,522	3,016	1,254	—	—	—
Flugsand	1,356	2,54	1,118	1,366	2,388	1,126

Die nach Behandlung mit Essigsäure und Salzsäure erhaltenen Rückstände der Bodenarten zeigten bei der Absorption mit phosphorsaurem Kali nachstehende Verhältnisse:

Tabelle VIIa.

Absorption der Rückstände mit phosphorsaurem Kali.

Auf 100 Gramm berechnet	P_2O_5	K_2O
Liasboden	7,658 = 5,84 K_2O	6,56
Rathsberg-Acker	5,776 = 4,46 „	2,902
Plattenkalkboden	4,958 = 3,74 „	4,192
Stubensandboden	3,268 = 2,46 „	3,410
Doggerboden	2,914 = 2,20 „	1,830
Flugsand	1,838 = 1,38 „	1,584

Auch hier tritt die überraschende Thatsache zu Tage, dass diese Rückstände mehr Phosphorsäure und mehr Kali zu absorbiren vermochten, als wie die reinen Bodenarten.

Selbst der „Stubensandsteinboden", welcher durch den Verlust seiner löslichen Bestandtheile das Absorptionsvermögen für Ammoniak und Chlor verloren hatte, zeigt sich bei diesem Versuche wieder absorptionsfähig.

Die Kaliabsorption war eine hohe und entsprach im Durchschnitt ziemlich der absorbirten Phosphorsäure.

Die Durchschnittszahl des absorbirten Kalis ist = 3,34, und die des auf P_2O_5 berechneten Kalis = 3,412, somit nur eine kleine Differenz zwischen der absorbirten Phosphorsäure- und Kalimenge.

Ein Vergleich zwischen diesen Absorptionen und den früheren der reinen Bodenarten ergab Folgendes:

Tabelle VII b.

Vergleich der Phosphorsäure- und Kali-Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit denen der Rückstände.

Auf 100 Gramm berechnet	Ursprüngliche Bodenarten		Rückstände	
	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O
Plattenkalkboden	4,514	3,514	4,958	4,192
Liasboden	3,88	3,44	7,658	6,56
Rathsberg-Acker	3,538	3,36	5,776	2,902
Flugsand	2,074	1,826	1,838	1,584
Stubensandstein	1,764	1,640	3,268	3,410
Doggerboden	1,154	2,866	2,914	1,830

Die Resultate dieser Vergleichstabellen lassen deutlich erkennen, dass alle Rückstände mit Ausnahme desjenigen des Flugsandes mehr Phosphorsäure und Kali und mit Ausnahme des Stubensandsteinrückstandes auch mehr Ammoniak und Chlor zu absorbiren im Stande waren als wie die ursprünglichen Bodenarten.

Um auch noch die Wechselwirkungen von Chlorammonium mit phosphorsaurem Kali und umgekehrt auf diese Rückstände

kennen zu lernen, wurden mit dem Ackerboden der Liasformation, der Ackererde vom Rathsberg und dem Flugsande, welche Rückstände schon zu den Salmiak- und phosphorsauren Kaliabsorptionen benützt waren, nach der früheren bereits erwähnten Methode Versuche angestellt.

Die Einwirkung von Chlorammonium auf die mit phosphorsaurem Kali bereits gesättigten Rückstände war folgende:

Tabelle VIIIa.

Einwirkung von Chlorammonium auf die mit phosphorsaurem Kali gesättigten Rückstände.

Auf 100 Gramm berechnet	Absorbirt			In Lösung gegangen resp. verdrängt	
	NH_3	Cl	N	P_2O_5	K_2O
Liasboden	3,98 = 7,31 Cl	5,56	3,28	0,572	0.58
Rathsberg-Acker	1,96 = 4,09 „	2,776	1,616	1,306	0,826
Flugsand	0,903 = 2,14 „	1,116	0,744	1,458	0,962

Ein Vergleich dieser Absorptionen mit denjenigen der ursprünglichen Bodenarten bestätigt, dass auch hier eine stärkere Absorption stattfand.

Der „Liasboden“, welcher im ursprünglichen Zustande am wenigsten Ammoniak bei der Gegenwart von phosphorsaurem Kali aufzunehmen vermochte, zeigt hier von den drei Bodenarten das stärkste Absorptionsvermögen.

Während bei den Versuchen mit den ursprünglichen Bodenarten sich der Verlust der absorbirten Phosphorsäure und des Kalis nach der Stärke der Ammoniakabsorption richteten, findet sich hier die Thatsache, dass mit der stärkeren Ammoniakabsorption nur eine schwache Verdrängung von Phosphorsäure und Kali sich verband, dagegen zeigte sich bei der geringeren Ammoniakabsorption ein stärkerer Verlust.

In der Tabelle VIIIb sind die Differenzen zwischen diesen Absorptionen und denjenigen der ursprünglichen Bodenarten angegeben.

Tabelle VIII b.

ergleich der Salmiak-Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit denen er Rückstände nach vorhergehender Behandlung mit phosphorsaurem Kali.

Auf 100 ramm be- echnet	Ursprüngliche Bodenarten							Rückstände						
	absorbirt			in Lösung gegangen resp. verdrängt		noch gebunden		absorbirt			in Lösung gegangen resp. verdrängt		noch gebunden	
	NH_3	Cl	N	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O	NH_3	Cl	N	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O
ugsand	1,124	0,870	0,926	2,027	1,478	0,047	0,162	0,903	1,116	0,774	1,458	0,962	0,38	0,622
thsbg.- Acker	1,098	2,234	0,904	1,342	1,216	2,196	1,944	1;96	2,776	1,616	1,306	0,826	4,47	2,076
sboden	0,49	0,816	0,404	1,098	0,33	2,782	3,110	3,98	5,56	3,28	0,872	0,58	6,786	5,98

Der andere Theil dieser drei Rückstände, welcher bereits aus der Lösung von Chlorammonium Chlor und Ammoniak absorbirt hatte, wurde mit der Lösung von phosphorsaurem Kali zur weiteren Absorption übergossen. Hierbei fanden folgende Veränderungen statt:

Tabelle IX a.

Absorption von phosphorsaurem Kali nach vorhergehender Behandlung mit Chlorammonium.

Auf 100 Gramm berechnet	Absorbirt		In Lösung gegangen resp. verdrängt		
	P_2O_5	K_2O	NH_3	Cl	N
Liasboden	1,498 = 1,11 K_2O	1,576	0,888	1,998	0,732
Flugsand	1,31 = 0,9 „	1,19	0,69	1,806	0,574
Rathsberg-Acker	0,978 = 0,739 „	1,06	0,755	1,858	0,622

Durch diese Tabelle ist erwiesen, dass hier im Vergleich zu den ursprünglichen Bodenarten keine viel höheren Absorptionen von Phosphorsäure und Kali stattfanden, ja sogar der Acker vom Rathsberg zeigt ein geringeres Absorptionsvermögen wie früher und nimmt hier merkwürdiger Weise unter den drei Rückständen die niedrigste Stufe ein, während der Liasboden im Gegensatz zu früher obenansteht.

Auch hier wurden bei der Verdrängung des bereits absorbirten Chlors und Ammoniaks ähnliche Beobachtungen gemacht wie beim vorigen Versuche mit der Phosphorsäure. Ein Vergleichsbild ist in der Tabelle IX b. gegeben.

Tabelle IX b.

Vergleich der Phosphorsäure- und Kali-Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit denen der Rückstände nach vorhergehender Behandlung mit Chlorammonium.

Auf 100 Gramm berechnet	Ursprüngliche Bodenarten								Rückstände							
	absorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt			noch gebunden			absorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt			noch gebunden		
	P_2O_5	K_2O	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N	P_2O_5	K_2O	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N
Rathsberg-Acker	1,488	0,692	0,55	1,562	0,453	1,536	1,638	1,265	0,97	1,06	0,755	1,853	0,622	2 669	3,242	2,198
Flugsand	1,098	0,412	0,578	1,164	0,476	0,748	1,376	0,642	1,31	1,19	0,69	1,806	0,574	0,676	0,582	0,552
Liasboden	0,854	0,302	0,31	0 704	0,256	2,054	2,58	1,692	1,498	1,576	0,888	1,998	0,732	3,09	3,562	2,544

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate gestatten folgende Schlussfolgerungen:

1. Bei den Absorptionserscheinungen von Chlor und Ammoniak einerseits und Phosphorsäure und Kali anderseits zeigt sich die interessante Thatsache, dass diejenigen Bodenarten, welche reich an in (1 %) Essigsäure und (10 %) Salzsäure löslichen Bestandtheile waren, energischer diese Pflanzennährstoffe absorbirten, als wie diejenigen, welche einen geringen Gehalt an in (1 %) Essigsäure und (10 %) Salzsäure löslichen Bestandtheilen besassen.

2. Interessant ist die Erscheinung, dass die an in (1 %) Essigsäure und (10 %) Salzsäure löslichen Bestandtheilen reichen Bodenarten dann, wenn sie mit einem Pflanzennährstoff, speciell Kali oder Ammoniak, gesättigt waren, ein stärkeres Absorptionsvermögen für einen weiteren Pflanzennährstoff an den Tag legten als wie jene, welche reicher an in Säuren löslichen Bestandtheilen sind.

Diese Beobachtung wurde bei den Wechselwirkungen von Chlorammonium mit phosphorsaurem Kali gemacht und gleichzeitig festgestellt, dass immer durch den Eintritt des einen Nährstoffes in den Boden der andere theilweise aus demselben verdrängt wird. Das Gewicht des verdrängten Nährstoffes richtet sich ungefähr nach dem Gewichte des vom Boden neu aufgenommenen und findet diese Verdrängung in der Weise statt, dass Ammoniak das Kali und Chlor die Phosphorsäure oder umgekehrt verdrängen.

Demnach zeigen die Versuche, dass das von einer Bodenart absorbirte Ammoniak durch gleiche Gewichtsmengen Kali, anderseits das einmal absorbirte Chlor durch gleiche Gewichtsmengen Phosphorsäure und umgekehrt verdrängt werden kann, dass dagegen diese gegenseitige Verdrängung nicht nach der Aequivalenz stattfindet.

3. Die Jurabodenarten, speciell der Lias- und der Plattenkalkboden (weisser Jura), zeigten entschieden das stärkste Absorptionsvermögen gegenüber den Keupersandböden.

4. Aus den Resultaten der Untersuchung einer mit 1 % Essigsäure hergestellten Lösung einer Bodenart lässt sich ein Schluss über den Werth desselben mit Hinblick auf die Absorptionsfähigkeit und auf allgemeine Fruchtbarkeit ziehen, da man einen Einblick in die Menge der vom Boden bereits absorbirten Stoffe erhält.

Diese Schlüsse werden noch beweiskräftiger durch die Feststellung der Bestandtheile des Bodens, welche auch in 10 % Salzsäure löslich sind, sowie auch durch die Bestimmung der Gesammtmenge löslicher Kieselsäure.

5. Bei der Bestimmung der Bodenabsorption muss mit concentrirten Lösungen der Pflanzennährstoffe gearbeitet werden, um eine Aussättigung des Bodens zu erreichen.

   Es ist wünschenswerth, neben Chlorammoniumlösungen auch stets Lösungen von phosphorsaurem Alkali bei den Absorptionsversuchen anzuwenden, auch die Absorptionsversuche auf den in Säuren unlöslichen Rückstand der Bodenarten auszudehnen, der nur dann nicht mehr absorptionsfähig für Pflanzennährstoffe wird, wenn derselbe nur aus Quarzkörnern besteht.

6. Der Werth der Bestimmung der Sesquioxyde von Aluminium und Eisen, sowie der in Säuren löslichen Kieselsäure, für die Beurtheilung der Bodenabsorption sowie der Gesammtfruchtbarkeit eines Bodens, steht auch hier ausser allem Zweifel.

7. Bei der chemischen Bodenanalyse zum Zwecke der Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens ist die vollkommene Analyse des Bodens nicht absolut nothwendig.

   Es dürfte vollkommen genügen, in der Feinerde festzustellen:

   a) die Mengen der in 1 % kalter Essigsäure löslichen Bestandtheile,

   b) die Mengen der in 10 % erwärmter Salzsäure löslichen Bestandtheile,

   c) die Mengen der in diesen Säuren löslichen Kieselsäure.

In den meisten Fällen, speciell für praktische Zwecke zum Zwecke der Beurtheilung des Werthes des Bodens, der Düngungsfrage, wird es genügen, nur die in Essigsäure löslichen Bestandtheile kennen zu lernen.

Tabelle X. Gesammt-

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Absorption von Chlorammonium				Absorption von phosphorsaurem Kali				Absorption von nach vorhergehender Be- saurem			
	Ursprüngliche Bodenarten		Rückstände derselben		Ursprüngliche Bodenarten		Rückstände derselben		Ursprüngliche Bodenarten			
									absorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt	
	NH_3	Cl	NH_3	Cl	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl	K_2O	P_2O_5
Plattenkalkboden	2,428	4,808	4,82	4,056	3,504	4,514	4,192	4,958	1,516	2,05	0,843	1,61
Liasboden	2,364	3,284	3,978	5,56	3,44	3,88	6,56	7,658	0,49	0,816	0,33	1,09
Rathsberg-Acker	2,086	3,2	3,424	5,1	3,16	3,538	2,902	5,776	1,098	2,234	1,216	1,34
Doggerboden	1,584	3,214	3,86	3,06	1,826	1,45	1,83	2,914	1,588	3,138	1,078	1,46
Stubensandsteinboden	1,522	3,016		—	1,128	1,764	3,41	3,268	1,77	3,22	0,41	0,61
Flugsand	1,356	2,54	1,366	2,388	1,64	2,074	1,584	1,838	1,124	0,87	1,478	2,02

‹bsorptionen.

‹lorammonium ‹adlung mit phosphor- ‹li				Absorption von phosphorsaurem Kali nach vorhergehender Behandlung mit Chlorammonium							
‹ickstände derselben				Ursprüngliche Bodenarten				Rückstände derselben			
‹bsorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt		absorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt		absorbirt		in Lösung gegangen resp. verdrängt	
‹l₃	Cl	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl
–	—	—	—	3,44	3,356	2,16	3,721	—	—	—	—
‹8	5,56	0,58	0,872	0,32	0,854	0,31	0,704	1,576	1,49	0,88	1,998
‹6	2,776	0,826	1,306	0,692	1,488	0,55	1,562	1,06	0,978	0,755	1,858
–	—	—	—	1,932	1,342	0,668	1,76	—	—	—	—
–	—	—	—	1,166	1,13	0,85	1,098	—	—	—	—
‹03	1,116	0,062	1,458	0,412	1,098	0,578	1,164	1,19	1,31	0,69	1,806

Tabelle I.

Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit Chlorammonium.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Absorbirt			In Lösung geblieben		
	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N
Flugsand	1,350	2,540	1,118	5,036	10,88	4,142
Stubensandsteinboden	1,522	3,016	1,254	4,864	10,324	4,006
Rathsberg-Acker	2,086	3,20	1,718	4,30	10,14	3,542
Liasboden	2,364	3,284	1,948	4,022	10,056	3,312
Doggerboden	1,584	3,214	1,304	4,902	10,126	3,956
Plattenkalkboden	2,428	4,808	2,606	3,958	8,532	3,254

Tabelle II.

Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit phosphorsaurem Kali.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Absorbirt		In Lösung geblieben	
	K_2O	P_2O_5	K_2O_5	P_2O_5
Flugsand	1,826	2,074	6,384	8,784
Stubensandsteinboden	1,640	1,764	6,57	9,094
Rathsberg-Acker	3,16	3,538	5,05	7,32
Liasboden	3,44	3,88	4,77	6,978
Doggerboden	1,128	1,154	7,082	9,704
Plattenkalkboden	3,504	4,514	4,706	6,344

Tabelle III.

Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit Chlorammonium nach vorhergehender Behandlung mit phosphorsaurem Kali.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Absorbirt			In Lösung geblieben				
	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N	K_2O	P_2O_5
Flugsand	1,124	1,87	0,926	5,262	11,47	4,334	1,478	2,027
Stubensandsteinboden	1,77	3,322	1,458	4,616	10,018	3,802	0,41	0,61
Rathsberg-Acker	1,098	2,234	0,904	5,288	11,106	4,356	1,216	1,342
Liasboden	0,49	0,816	0,404	5,896	12,524	4,856	0,33	1,098
Doggerboden	1,588	3,138	1,307	4,798	10,202	3,953	1,078	1,464
Plattenkalkboden	1,516	2,05	1,25	4,87	11,29	4,01	0,843	1,61

Tabelle IV.

Absorption der ursprünglichen Bodenarten mit phosphorsaurem Kali nach vorhergehender Behandlung mit Chlorammonium.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Absorbirt		In Lösung geblieben				
	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl	N
Flugsand	0,412	1,098	7,798	9,76	0,578	1,164	0,476
Stubensandsteinboden	1,166	1,130	7,044	9,728	0,850	1,098	0,702
Rathsberg-Acker	0,692	1,488	7,518	9,37	0,55	1,562	0,453
Liasboden	0,302	0,854	7,908	10,004	0,31	0,704	0,256
Doggerboden	1,932	1,342	6,278	9,516	0,668	1,766	0,552
Plattenkalkboden	3,44	3,356	4,77	7,502	2,16	3,722	1,78

Tabelle V.

Absorptionen der Rückstände.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Mit Chlorammonium						Mit phosphorsaurem Kali			
	absorbirt			in Lösung geblieben			absorbirt		in Lösung geblieben	
	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5
Flugsand	1,366	2,383	1,126	5,02	10,957	4,134	1,584	1,838	6,626	9,02
Stubensandsteinboden	—	—	—	6,386	13,36	5,26	3,41	3,268	4,80	7,59
Rathsberg-Acker	3,424	5,10	2,82	2,962	8,24	2,44	2,902	5,776	5,308	5,082
Liasboden	3,978	5,56	3,276	2,408	7,78	1,984	6,56	7,658	1,65	3,20
Doggerboden	3,86	3,06	3,18	2,526	10,28	2,08	1,83	2,914	6,38	7,944
Plattenkalkboden	4,82	4,056	3,98	1,566	9,284	1,28	5,192	4,958	4,018	5,90

Tabelle VI.

Absorptionen der Rückstände mit wechselnden Lösungen.

Auf 100 Gramm Feinerde berechnet	Mit Chlorammonium nach vorhergehender Behandlung mit phosphorsaurem Kali								Mit phophorsaurem Kali nach vorhergehender Behandlung mit Chlorammonium						
	absorbirt			in Lösung geblieben					absorbirt		in Lösung geblieben				
	NH_3	Cl	N	NH_3	Cl	N	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	K_2O	P_2O_5	NH_3	Cl	N
Flugsand	0,903	1,116	0,744	5,483	12,224	4,516	0,962	1,458	1,19	1,31	7,02	9,548	0,69	1,806	0,574
Rothsberg-Acker	1,96	2,776	1,616	4,426	10,564	3,644	0,826	1,306	1,06	0,978	7,15	9,88	0,755	1,858	0,622
Liasboden	3,98	5,56	3,28	2,406	7,78	1,98	0,58	0,872	1,576	1,498	6,634	9,36	0,888	1,998	0,732

Die chemische Zusammensetzung von Gesteinen der Würzburger Trias

von

A. Hilger.

Das Interesse, welches ich seit einer Reihe von Jahren chemisch-geologischen Fragen zuwende, führte mich schon vor längerer Zeit zu einer grösseren Arbeit, welche beabsichtigte, die chemische Charakteristik der Gesteine der Trias der Umgebung von Würzburg, nebst deren Verwitterungsproducten festzustellen, um auf diese Weise eine Grundlage für die Bodenverhältnisse eines grossen Theiles der Provinz Unterfranken zu schaffen. Angeregt und lebhaft unterstützt von meinem hochverehrten Lehrer und Collegen v. Sandberger wurde die Arbeit in Würzburg begonnen, nach meiner Uebersiedelung nach Erlangen fortgesetzt.

Im Kreise meiner Schüler, besonders der Herren Dr. Rössler, Dr. Krauch, Dr. L. Mutschler, Hagemann, fand ich reichliche Unterstützung, welche das Unternehmen förderte, für die ich auch, besonders Herrn Dr. Mutschler, wärmsten Dank ausspreche.

Ein vollkommener Abschluss dieser Arbeiten ist bis jetzt nicht erreicht worden, trotzdem halte ich es für meine Pflicht, die bis jetzt vorliegenden Resultate mitzutheilen, woran sich vorläufig keine weiteren kritischen oder vergleichenden Betrachtungen anreihen sollen.

Ich folge bei der übersichtlichen Darstellung der Resultate der chemischen Untersuchung der in v. Sandberger's Arbeiten[1]) festgestellten Schichtenfolge der Abtheilungen der Trias.

I. Buntsandstein.

Es kamen zur Untersuchung in der Schichtenfolge von unten nach oben:

1. **Schieferthon** des untersten Buntsandsteines von Schweinheim bei Aschaffenburg.
2. **Mergelbank im Schieferthon** von Schweinheim bei Aschaffenburg.
3. **Dolomitknauer aus der Karneolbank** vom Rothenberge bei Karlstadt.
4. **Buntsandstein** von Erlabrunn.
5. **Grünlicher Sandstein** mit Steinsalzeindrücken von Erlabrunn.
6. **Oberer schiefriger Sandstein**, glimmerreich, von Thüngersheim.
7. **Chirotherienbank** von Aura bei Kissingen.
8. **Röth** von Thüngersheim (grosse Grube).
9. **Bank** mit Myophoria vulgaris im Röth von Erlabrunn.

Die Resultate der Pauschanalyse folgen in nachstehenden Tabellen, denen sich dann die in Salzsäure löslichen und unlöslichen Bestandtheile der Gesteine anreihen.

---

[1]) Gliederung der Würzburger Trias in ihrer Aequivalente. Würzburger naturwissensch. Zeitschrift S. 131, 157, 192.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Schieferthon des untersten Buntsandsteines von Schweinheim b. Aschaffenb.	Mergelbank im Schieferthon des unteren Buntsandsteines von Schweinheim	Dolomitknauer aus der Karneolbank vom Rothenberge bei Karlstadt	Buntsandstein von Erlabrunn	Grünlicher Sandstein mit Steinsalzeindrücken von Erlabrunn	Oberer schieferiger Sandstein, glimmerreich von Thüngersheim	Chirotherienbank von Aura bei Kissingen	Röth von Thüngersheim	Bank mit Myophoria vulgaris im Röth von Erlabrunn
	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc
SiO_2	59,21	15,847	—	80,793	80,176	68,184	63,299	82,785	45,012
Al_2O_3	9,53	5,048	—	8,233	9,144	12,032	4,679	4,165	9,900
Fe_2O_3	12,26	1,584	—	3,395	3,585	4,187	0,571	1,726	2,801
FeO	1,01	0,381	—	—	0,6	1,100	0,270	1,246	0,650
CaO	1,64	—	—	0,119	0,10	—	0,573	0,016	3,286
MgO	1,31	—	—	0,581	1,09	1,042	—	1,246	—
$CaCO_3$	—	48,197	—	—	—	—	20,991	4,821	7,550
$MgCO_3$	—	22,442	—	—	—	—	2,614	0,021	19,114
$CaSO_4$	—	0,368	—	0,294	—	0,533	0,341	0,0017	2,320
$Ca_3(PO_4)_2$	—	1,301	—	—	—	1,109	1,212	0,775	1,504
Na_2O	1,67	0,337	—	1,275	0,763	1,079	1,828	0,061	2,180
Ka_2O	2,28	8,861	—	3,499	3,097	4,880	1,571	2,877	2,204
SO_3	0,91	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	1,22	—	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	1,22	—	—	0,524	0,228	—	—	—	—
H_2O	9,01	2,470	—	—	2,506	2,720	1,609	1,061	3,021
NaCl	Spuren von Li	0,720	—	0,156	0,052 Spuren von Li	0,118	0,143	—	0,121 Spuren von Li

	1		2		3		4	
	Schieferthon des untersten Buntsandsteines von Schweinheim		Mergelbank im Schieferthon des unteren Buntsandsteines		Dolomitknauer aus der Karneolbank vom Rothenberge bei Karlstadt		Rother Sandstein von Erlabrunn	
	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.
	in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
SiO_2	24,50	34,71	4,604	11,243	—	—	1,726	79,077
Al_2O_3	3,32	6,21	1,904	3,144	9,13	—	1,258	6,975
Fe_2O_3	11,70	0,54	1,463	0,121		—	1,752	1,643
FeO	1,01	—	0,380	—	—	—	0,470	—
CaO	1,02	0,62	27,764	—	19,84	—	0,209	—
MgO	1,31	—	10,687	—	3,60	—	0,581	—
$CaCO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—
$MgCO_3$	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	—	—	—	—	—	—	—	—
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—
Ka_2O	1,04	1,24	0,408	0,453	0,001	—	0,654	2,845
Na_2O	0,76	0,91	0,272	0,337	0,026	—	0,531	0,827
NaCl	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_2	—	—	32,962	—	20,01	—	—	—
SO_3	—	—	0,266	—	—	—	0,159	—
P_2O_5	1,20	—	0,823	—	0,006	—	0,524	—
Cl	1,22	—	0,448	—	0,004	—	0,095	—
H_2O	9,01	—	2,470	—	0,71	—	1,037	—
	56,09	44,23	84,451	15,298	—	—	8,665	91,335

5		6		7		8		9	
Grünlicher Sandstein von Erlabrunn		Oberer schieferig. Sandstein, glimmerreich von Thüngersheim		Chirotherienbank von Aura bei Kissingen		Röth von Thüngersheim		Bank mit Myophoria vulgaris im Röth von Erlabrunn	
In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.
in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
2,114	78,062	4,165	64,019	1,206	62,093	0,024	82,761	3,801	41,201
1,309	7,835	3,100	8,932	0,854	3,825	—	4,165	4,624	5,312
—	1,027	2,083	2,104	0,571	Spuren	1,726	1,246	1,246	1,602
0,601	—	1,120	—	0,270	—	—	—	—	—
0,101	—	0,867	—	12,562	0,575	—	0,016	5,401	2,312
1,021	—	1,042	—	1,245	—	—	1,246	9,123	—
—	—	—	—	—	—	4,821	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,021	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,0017	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,775	—	—	—
0,575	2,522	0,924	6,956	0,204	1,367	0,416	2,461	0,812	1,401
0,101	0,686	0,432	0,709	0,353	1,547	Spuren	0,061	1,412	0,912
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	10,605	—	—	—	14,801	—
—	—	0,385	—	0,247	—	—	—	1,601	—
0,228	—	0,702	—	0,745	—	—	—	1,207	—
0,028	—	0,072	—	0,091	—	—	—	0,206	—
2,506	—	2,720	—	1,609	—	1,061	—	3,081	—
8,584	90,132	17,612	82,720	30,535	69,475	8,861	91,956	47,315	52,750

II. Der Wellenkalk.

Die Entwicklung des Wellenkalkes in Franken, der eine Mächtigkeit von 96,1 m besitzt, ist von unten nach oben folgende:

Auf den Röth folgen

1. Der **Wellendolomit,** Mergelschiefer mit einer gelben Dolomitbank.
2. Die **Conglomeratbänke,** oben durch die Dentalienbank abgeschlossen.
3. Der **Wellenkalk** mit versteinerungsführenden Bänken und einer harten oolithischen Bank.
4. Die **Brachiopodenbänke,** welche zwei Bänke einschliessen, die **Terebratel-** und **Spiriferinenbank.**
5. Die **Schaumkalkbänke,** durch Mergel getrennt.
6. Die **Mergelschiefer** mit Myophoria orbicularis.

Die folgenden Tabellen geben die Uebersicht über die analysirten Schichten der fränkischen Wellenkalkbildungen.

Zuerst sind die Resultate der Pauschanalyse zusammengestellt, denen sich wieder die Einzelnanalysen anreihen.

	1	2	3	4	5
	Wellendolomit Thüngersheim	Hauptgestein des Wellenkalkes Würzburg (Neubanstrasse)	Hauptgestein des Wellenkalkes Thüngersheim	Conglomerat-bank, 2. obere Erlabrunn	Dentalienbank Erlabrunn
	in Procenten	in Procenten	in Procenten	in Procenten	in Procenten
SiO_2	26,245	4,438	8,068	4,269	1,721
Al_2O_3	6,124	2,149	1,502	1,272	0,735
Fe_2O_3	20,974	0,517	1,780	1,102	0,827
FeO	—	0,450	—	0,570	0,361
$CaCO_3$	30,560	87,852	82,523	87,021	92,093
$MgCO_3$	16,240	1,060	0,781	1,106	0,717
$CaSO_4$	—	0,294	0,204	0,473	0,348
$Ca_3(PO_4)_2$	—	1,003	0,281	0,312	0,321
CaO	—	0,331	0,490	0,039	0,019
MgO	—	—	—	—	—
Ka_2O	0,043	0,658	1,382	0,810	0,901
Na_2O	0,024	0,444	1,611	1,595	0,682
$NaCl$	—	0,120	0,290	0,138	0,145
H_2O	—	1,386	2,100	2,158	1,720

6	7	8	9	10	11
Terebratelbank Erlabrunn	Spiriferinen-bank Erlabrunn	Schaumkalk Steinbachs-grund bei Würzburg	Asphaltbank im Schaumkalk Steinbachs-grund	Mergel mit Myophoria orbicularis Steinbachs-grund	Muschelbank aus den Mergeln der Myophoria orbicularis
in Procenten	in Procenten	in Procenten	in Procenten	in Procenten	in Procenten
0,934	2,258	1,137	10,146	12,626	3,370
1,865	0,823	0,564	2,631	6,275	1,379
4,250	0,904	2,988	7,840	1,571	0,887
0,591	—	—	—	—	—
87,373	91,283	81,594	61,335	68,136	86,645
0,416	0,653	6,980	6,232	1,946	2,049
0,253	0,433	2,424	1,973	1,361	0,702
0,168	0,292	0,792	1,307	0,796	1,157
0,058	0,090	—	—	1,051	0,453
Sr-Spuren	—	Sr-Spuren	Sr-Spuren	—	—
0,202	0,733	1,064	1,108	2,230	0,812
0,703	1,131	1,161	1,950	1,181	0,603
0,126	0,187	0,092	0,090	0,077	0,126
2,933	1,282	1,014	1,484	2,872	1,542

	1		2		3		4		5	
	Wellendolomit Thüngersheim		Hauptgestein des Wellenkalkes Würzburg		Hauptgestein des Wellenkalkes Thüngersheim		Conglomeratbank, 2. oberc, Erlabrunn		Dentalienbank Erlabrunn	
	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.
	in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
SiO_2	Spuren	26,245	1,726	2,712	2,462	5,606	1,102	3,167	0,446	1,275
Al_2O_3	Spuren	6,125	1,015	1,134	0,524	0,978	0,807	0,465	0,572	0,159
Fe_2O_3	15,160	5,814	0,517	Spuren	1,433	0,347	1,102	Spuren	0,763	0,064
FeO	—	—	0,450	—	—	—	0,570	—	0,360	—
$CaCO_3$	30,560	—	87,852	—	82,523	—	87,021	—	92,093	—
$MgCO_3$	16,240	—	1,060	—	0,781	—	1,106	—	0,717	—
CaO	—	—	—	0,331	—	0,490	—	0,039	—	0,019
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	—	—	0,294	—	0,204	—	0,473	—	0,348	—
$Ca_3(PO_4)_2$	—	—	1,003	—	0,281	—	0,312	—	0,321	—
K_2O	0,002	0,041	0,248	0,410	0,549	0,833	0,621	0,189	0,497	0,248
Na_2O	0,001	0,024	0,140	0,364	0,709	0,902	1,071	0,597	0,689	0,185
$NaCl$	—	—	0,120	—	0,290	—	0,138	—	0,145	—
H_2O	—	—	1,386	—	2,100	—	—	—	1,720	—
P_2O_5	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	61,964	38,249	95,811	4,951	91,856	9,156	94,323	4,457	98,671	1,95[illegible]

6		7		8		9		10		11	
:rcbratelbank Erlabrunn		Spiriferinen-bank Erlabrunn		Schaumkalk Steinbachs-grund Würzburg		Asphaltbank Steinbachs-grund		Mergel mit Myophoria orbicularis Steinbachs-grund		Muschelbank aus den Mergeln der Myophoria	
HCl slich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.	In HCl löslich	In HCl unlösl.
in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
),181	0,755	0,542	1,716	0,276	0,861	0,927	9,215	3,364	9,262	1,432	1,938
),418	1,471	0,703	0,120	0,368	0,192	0,542	2,089	2,123	4,152	0.511	0,868
1,365	2,897	0,753	0,151	1,946	1,042	2,592	5,248	1,189	0,382	0,724	0,163
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(,373	—	91,283	—	81,594	—	61,335	—	68,136	—	86,645	—
),416	—	0,653	—	6,980	—	6,232	—	1,946	—	2,049	—
—	0,058	—	0,090	—	—	—	—	—	1,052	—	0,453
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
),253	—	0,433	—	2,424	—	1,973	—	1,361	—	0,702	—
),168	—	0,292	—	0,792	—	1,307	—	0,796	—	1,157	—
),084	0,118	0,482	0,251	0,714	0,350	0,956	1,052	0,716	1,504	0,328	0,484
),531	0,172	0,969	0,261	0,987	0,223	1,479	0,519	0,802	0,420	0,569	0,130
),126	—	0,187	—	0,092	—	0,090	—	0,077	—	0,126	—
2,933	—	1,282	—	1,014	—	1,484	—	2,876	—	1,541	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,848	5,471	97,579	2,589	97,187	2,668	78,917	18,123	83,386	16,772	95,784	4,236

III. Die Anhdyritgruppe.

Die Anhydritgruppe besitzt in Franken eine sehr dürftige Entwicklung, ist nur in geringer Mächtigkeit vertreten. Bei Unterzell in der Nähe von Würzburg tritt dieselbe in folgenden Schichten auf:

1. Blauer, dichter Kalk,
2. Zellendolomit,
3. Glimmerreiche Mergelschiefer,
4. Zellendolomit.

Darüber liegt die von Würzburg bis Neustadt a/S. beobachtete Stylolithenbank, als unterstes Glied des oberen Muschelkalkes.

Ueber die chemische Zusammensetzung dieser Schichten wurden folgende Beobachtungen gemacht.

1. **Gypsmergel** aus einem Steinbruche am Stein bei Würzburg.

Dieser Mergel enthält 88,9 % in HCl lösliche Bestandtheile, 11,1 % Unlösliches, ausserdem Spuren von Li und Sr.

Die in HCl löslichen Bestandtheile sind:

SiO_2	=	1,120	%
Al_2O_3	=	2,851	„
Fe_2O_3	=	4,612	„
$CaSO_4$	=	62,713	„
CaO	=	2,112	„
MgO	=	1,041	„
Cl	=	0,007	„
Ka_2O	=	0,042	„
Na_2O	=	0,941	„
P_2O_5	=	0,004	„
H_2O	=	6,451	„

2. **Glimmeriger Mergel** aus dem Klingengraben bei Unterzell.

Derselbe enthält 44,1 % in HCl lösliche Bestandtheile, 55,9 % Unlösliches.

Der lösliche Bestandtheil enthält:

SiO_2	=	0,512	%
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	=	1,506	„
$CaCO_3$	=	39,331	„
$MgCO_3$	=	0,564	„
P_2O_5	=	0,004	„
Cl	=	0,001	„
H_2O	=	1,652	„

Spuren von Li und Sr.

3. **Zellenkalk** von Zell am Main.

Die in Salzsäure löslichen Bestandtheile sind:

SiO_2	=	1,517	%
Al_2O_3	=	4,438	„
Fe_2O_3	=	2,506	„
CaO	=	24,612	„
MgO	=	3,684	„
Ka_2O	=	2,826	„
Na_2O	=	4,417	„
Cl	=	0,028	„
SO_3	=	0,432	„
CO_2	=	23,316	„

Spuren von Li und Sr.

Der in HCl unlösliche Theil besteht aus:

SiO_2	=	18,900	%
Al_2O_3	=	7,715	„
Fe_2O_3	=	1,684	„
CaO	=	1,204	„
MgO	=	1,360	„
Ka_2O	=	1,016	„
Na_2O	=	0,060	„

Spuren von Li und Sr.

4. **Stylolithenbank**, neue Welt bei Würzburg.

Diese oberste Bank der Anhydritgruppe enthält 96,721 % in Salzsäure lösliches Material und ist frei von Li und Sr.

Die Zusammensetzung gestaltet sich folgendermassen:

In HCl lösliches:

SiO_2	=	2,460 %
Al_2O_3	=	0,920 "
Fe_2O_3	=	1,514 "
$CaCO_3$	=	86,002 "
$MgCO_3$	=	1,034 "
$CaLO_4$	=	0,353 "
$Ca_3(PO_4)_2$	=	0,174 "
NaCl	=	0,139 "
Ka_2O	=	0,828 "
Na_2O	=	0,993 "
H_2O	=	2,301 "

In HCl unlösliches:

SiO_2	=	1,912 %
Al_2O_3	=	0,120 "
Fe_2O_3	=	0,225 "
CaO	=	0,414 "
Ka_2O	=	0,365 "
Na_2O	=	0,664 "

IV. Der Muschelkalk.

Der eigentliche Muschelkalk Frankens gliedert sich folgendermassen (von unten nach oben):

1. Die sog. **Hornsteinbänke,** schiefrige Mergel und Kalksteine mit Hornsteinknauern.

2. **Wulstige Kalke** mit Pecten Albertii.

3. Die **Bänke** mit **Myophoria vulgaris** und **Gervillia costata,** zwischen welchen die **Enkrinitenbank** liegt.

4. Die **blauen Plattenkalke** und **Bänke** mit Pecten discites, mit Schieferthonen wechselnd; in der Mitte dieser Schichten liegt die obere Enkrinitenbank mit Spiriferino fragilis, auch finden sich darin an **Dentalien** reiche Schichten.

5. Die **Cycloidesbank** mit Terebratula vulgaris var. cycloides.

6. Die **Schieferthone** und **Kalksteine** mit **Ceratites nodosus.**

7. Die analogen Schichten mit **Ceratites semipartitus.**

8. Die obersten Schichten, welche verschieden entwickelt sind und zwar in Form der

   I. **Ostracodenthone** im NW und N von Würzburg.

   II. **Trigonoduskalke** im SO und S von Würzburg.

Die chemische Untersuchung erstreckte sich auf 12 verschiedene Schichten des Muschelkalkes, deren Resultate, wie oben zusammengestellt, folgen, zunächst die Uebersicht über die Pauschanalysen, der sich die Einzelnanalysen des löslichen und unlöslichen Theiles anschliessen.

	1	2	3	4	5	6
	Weisser Mergel der Hornsteinbank	Myophorienbank untere von Kirchhof	Myophorienbank obere von Würzburg	Discitesbank Stein	Discitesbank Höchberg	Obere Enkrinitenbank Heidingsfeld
	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.
SiO_2	2,382	2,591	1,487	2,914	2,182	5,054
Al_2O_3	0,615	0,699	0,431	4,120	3,841	6,866
Fe_2O_3	1,280	1,088	0,794	0,216	0,521	
$CaCO_3$	86,912	89,555	92,247	88,714	90,246	86,030
$MgCO_3$	2,104	0,564	1,271	1,024	1,261	0,124
$CaSO_4$	0,170	1,314	0,649	0,461	0,526	—
$Ca(PO_4)_2$	0,257	0,403	0,350	0,124	0,186	0,231
NaCl	0,020	0,060	0,050	0,214	0,196	0,050
Ka_2O	0,244	0,089	0,581	0,192	0,220	0,842
Na_2O	1,036	1,155	0,765	0,245	0,331	0,294
Li_2O	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
H_2O	1,891	2,279	2,021	0,986	0,862	0,942
				Spuren von Sr u. Ba	Spuren von Sr u. Ba	Spuren von Sr
CaO	—	—	—	—	—	0,120

7	8	9	10	11	12	13	14
Schieferthon aus den Discitesbänken Sommershausen	Cycloidesbank I reich an Terebrateln	Cycloidesbank II Nicolausberg	Schieferthon über der Discitesbank bei Kissingen	Ceratites nodosus-Schichten Höchberg	Ceratites semipartitus-Schichten Rottendorf	Trigonodus-Kalke Randersacker	Ostracodenthone mit Schälchen von Ostracoden
in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.	in Proc.
54,612	2,611	3,197	60,124	2,988	5,942	0,489	26,601
24,321	0,278	0,759	25,651	0,319	2,171	0,213	10,482
7,921	0,496	0,952	6,840	0,750		0,344	3,741
5,612	91,793	89,154	1,206	91,662	86,701	95,955	45,400
0,614	1,926	2,125	0,247	1,948	1,213	0,749	3,081
Spuren	0,455	0,924	0,179	—	0,631	0,221	0,352
2,914	0,621	0,051	3,765	0,240	0,975	0,191	0,712
0,214	0,155	0,080	0,278	0,211	0,792	0,189	0,062
0,888	0,582	0,441	1,372	0,401	0,310	0,358	2,711
0,767	0,311	0,762	0,700	0,534	0,790	0,559	1,806
0,004	Spuren	Spuren	0,002	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
2,518	0,946	1,897	2,076	1,390	0,975	1,373 Spuren von Sr u. Ba	5,261
—	0,113	9,121	—	0,007	0,497	0,013	—

	1		2		3		4	
	Weisse Mergel der Hornsteinbänke		Myophorienbank I Kirchhof		Myophorienbank II Kirchhof		Obere Enkrinitenbank Heidingsfeld	
	In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich
	in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
SiO_3	0,821	1,561	0,972	1,619	0,633	0,854	4,830	1,024
Al_2O_3	0,094	0,521	0,558	0,141	0,328	0,103	3,784	} 2,102
Fe_2O_3	1,156	0,142	1,007	0,081	0,656	0,138	0,980	
$CaCO_3$	86,912	—	89,555	—	92,247	—	86,030	—
$MgCO_3$	2,104	—	0,564	—	1,271	—	0,124	—
CaO	—	—	—	0,185	—	0,032	—	0,120
MgO	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSO_4$	0,170	—	1,314	—	0,649	—	—	—
$Ca_3(PO_4)_2$	0,257	—	0,403	—	0,350	—	0,231	—
K_2O	0,142	0,102	Spuren	0,089	0,294	0,287	Spuren	0,842
Na_2O	0,621	0,415	0,794	0,389	0,378	0,410	0,062	0,232
$NaCl$	0,020	—	0,060	—	0,050	—	0,050	—
Li_2O	Spuren	—	Spuren	—	Spuren	—	Spuren	—
H_2O	1,891	—	2,279	—	2,021	—	Spuren von Sr	—
	94,188	2,741	97,506	2,504	98,857	1,824	96,091	4,320

5		6		7		8	
Cycloidesbank reich an Terebrateln		Ceratites nodosus-Schichten Höchberg		Trigonodusbänke Randersacker		Kalk aus den Discites-Schichten	
In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich	In HCl löslich	In HCl unlöslich
in Procenten		in Procenten		in Procenten		in Procenten	
0,483	2,128	0,319	2,669	0,069	0,420	—	insgesammt
0,181	0,097	0,257	0,062	0,158	0,055	—	1,754
0,371	0,105	0,673	0,077	0,324	0,020	—	—
91,193	—	91,662	—	95,955	—	94,324	—
1,726	—	1,948	—	0,749	—	1,204	—
—	0,113	—	0,007	—	0,013	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
0,455	—	—	—	0,221	—	0,184	—
0,621	—	0,240	—	0,191	—	0,164	—
0,359	0,223	0,258	0,143	0,234	0,124	0,410	0,212
0,262	0,036	0,353	0,181	0,428	0,220	0,010	0,145
0,155	—	0,211	—	0,189	—	0,156	—
Spuren	—	Spuren	—	Spuren	—	0,014	—
0,946	—	1,390	—	1,373	—	—	—
97,552	2,702	97,311	3,139	99,891	0,852	—	—

Die beiden Discitesbänke enthalten:

	I. vom Stein	II. von Hochberg
in HCl lösliches . .	96,513	97,214
in HCl unlösliches .	3,497	2,876

Der Schieferthon aus den Discitesbänken enthält nur 24,241 in HCl lösliche Bestandtheile, der Schieferthon, über der Cycloidesbank gelagert, 20,641 % lösliche Bestandtheile, die Schichten von Ceratites semipartitus 93,598 % in Salzsäure lösliches Material.

Die Prüfung der einzelnen Gesteine auf schwere Metalle bei Anwendung von 100 bis 400 Material ergab die Thatsache, dass Blei, Kupfer und Zink nachgewiesen wurden, wenn auch nicht in quantitativ bestimmbaren Mengen. Blei und Kupfer wurden nachgewiesen im Wellenkalk, Terebratelbank, Conglomeratbank, Dentalienbank, im Schaumkalke, Mergel mit Myophoria orbicularis, in dem Schieferthon der Myophorienbank, sowie dem Schieferthon aus den Discitesbänken. Die Hornsteinbänke enthalten neben Kupfer auch Zink. Ein Bleiglanz, aus dem Wellenkalk stammend, der mir von Herrn v. Sandberger überlassen wurde, zeigte ein spec. Gewicht von 7,16 und bestand aus 86,5 % Pb und 12,9 % S, enthielt auch eine minimale Menge Silber.

Beachtenswerth bleibt ferner die Verbreitung des Lithiums in den Gesteinen der Trias, welche früher von Eck und A. in der norddeutschen Trias nachgewiesen wurde, bei einzelnen Gesteinen sich sogar zu einer quantitativ bestimmbaren Menge steigert.

Im Betreffe des Ganges der chemischen Untersuchung der Gesteine sei darauf hingewiesen, dass zum Lösen in Salzsäure eine 20 procentige Salzsäure benützt wurde, welche jeweilen eine Stunde bei der siedenden Wasserbadtemperatur auf die fein geschlemmten Gesteinsproben einwirkte. Von einer Aufschliessung des in HCl unlöslichen Theiles mit concentrirter Schwefelsäure wurde abgesehen und stets der in HCl unlösliche Theil direkt mit Flusssäure aufgeschlossen.

Bei der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile kamen die allgemein üblichen Methoden zur Anwendung. Bei der Bestimmung des Chlors wurden nur die wässrigen Lösungen benutzt, bei der Bestimmung der Schwefelsäure wurden die Gesteine mit concentrirter Sodalösung ausgekocht und in der erhaltenen Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure quantitativ bestimmt. Die Bestimmung

des Wassers geschah im Verbrennungsrohre im getrockneten Luftstrome. Bei dem Auflösen in Salzsäure waren besonders bei den Gesteinen des Wellenkalkes, auch der Nodosus- und Enkrinitenbänke, die Bildungen von Kohlenwasserstoffen bemerkbar, auch zeigten sich Spuren von Schwefelwasserstoff.

In hohem Grade interessant war das Verhalten der in der sog. Asphaltbank des Schaumkalkes vertheilten Masse von vollkommenem Asphaltcharakter. Dieselbe war frei von Stickstoff und lieferte bei der Verbrennung

82,82 % Kohlenstoff,
16,16 % Wasserstoff,
1,02 % Sauerstoff,

war vollkommen unlöslich in Alcohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther.

Die Verwitterungsproducte von Gesteinen der Triasformation Frankens

von

August Hiltermann.

Die Bedeutung des eingehenden Studiums der Verwitterungsproducte für die Bodenbildung steht ausser Zweifel und bedarf in hohem Grade der Berücksichtigung mit besonderem Hinweis auf locale Verhältnisse. Um in dieser Richtung aufklärend zu wirken, wurde auf Veranlassung von Professor Hilger eine Versuchsreihe unternommen, welche beabsichtigte, Beiträge zu den Verwitterungsverhältnissen von Triasgesteinen zu liefern.

Zu meinen Versuchen wurden gewählt die Verwitterungsproducte des **Wellenkalkes**, **Schaumkalkes**, der **Myophorienbank**, der Bänke von **Ceratites nodosus**, sowie **Ceratites semipartitus**, endlich auch des **Grenzdolomites** und zwar waren es Verwitterungsschichten, welche direct dem Gesteine überlagert waren und als aus dem ursprünglichen Gesteine hervorgegangen angesehen werden können.

Dieses Material wurde von Professor v. Sandberger selbst gesammelt und mir durch Herrn Professor Dr. A. Hilger zur Verfügung gestellt.

Diese Materialien wurden im lufttrocknen Zustande durch ein Blechsieb mit ein Millimeter weiten Löchern in die eigentliche Feinerde und gröberen Gemengtheile getrennt, welche beide zur chemischen Untersuchung gelangten.

Ueber den Gang der chemischen Analyse mögen folgende Angaben zuerst Erwähnung finden:

Bei der chemischen Untersuchung wurden als Lösungsmittel benützt 1 % Essigsäure, 10 % HCl, indem die Essigsäure nur in der Kälte zur Einwirkung kam, die Salzsäure zwei Stunden bei Temperaturen der Siedhitze nahe auf den in Essigsäure unlöslichen Theil einwirkte.

Der nach dieser Behandlung bleibende Rückstand wurde mit Natrium-Carbonatlösung zur Beseitigung der hydratischen Kieselsäure behandelt, hierauf endlich die Aufschliessung des ungelösten Theiles mit Flusssäure vorgenommen.

In der essigsauren, salzsauren Lösung, sowie dem mit Flusssäure zersetzten Antheile wurden die Bestimmungen von Kieselsäure, Eisen, Thonerde, Kalk, Magnesia, Alkalien vorgenommen. Die Bestimmung der Gesammtmenge der Kieselsäure sowie der Phosphorsäure geschah in einer getrennten Portion durch Aufschliessung mit Natrium und Kaliumcarbonat, wobei nach Abscheidung der Kieselsäure in bekannter Weise die Phosphorsäure im Ammonniederschlage nach nochmaligem Schmelzen mit Soda in der so erhaltenen wässerigen Lösung mit Hilfe von wässeriger Ammonmolybdat abgeschieden wurde.

Ausserdem wurde die Kohlensäure und Wasserbestimmung in dem Producte bestimmt, letztere im schwerschmelzbaren Rohre durch Glühen.

Von Arbeiten, welche sich mit dem Studium der Verwitterungsproducte der Sedimentärgesteine beschäftigen, sind zunächst die im Auftrage der Königlichen Centralstelle für die Landwirthschaft von E. v. Wolf unternommenen Untersuchungen zu nennen, die sich auf die oberen dolomitischen Schichten des Muschelkalkes[1]), ferner auf den bunten Sandstein in dessen oberen plattenförmigen Ablagerungen[2]) und endlich auf den grobsandigen Liaskalkstein von Ellwangen[3]) erstrecken. Hieran schliessen sich dann noch die umfassenden Untersuchungen von E. v. Wolf in Hohenheim über Gesteine und Verwitterungsböden aus dem Gebiete des weissen Jura.

Von den schon vorher angegebenen hier in Frage kommenden Gesteinen und Verwitterungsproducten bilden der Wellenkalk und Schaumkalk eine Gruppe für sich, die Ceratitesarten mit der Myophorienbank gehören der Muschelkalkformation an, während der Grenzdolomit als Endglied der Lettenkohlengruppe gegen den Keuper die höchst entwickelte Schicht der Trias von Würzburg bildet.

---

[1]) Siehe Jahresheft des Vereins für vaterländische Naturkunde. Jahrgang 1860, S. 70—103.

[2]) Ebendaselbst. Jahrgang 1867, S. 78—107.

[3]) Ebendaselbst. Jahrgang 1871, S. 66—110.

Der Wellenkalk.

Aus dem Gebiete des Wellenkalkes standen zur Verfügung:

Verwitterungsschichten von der Hauptschichte des Wellenkalkes, sowie vom Schaumkalke. Die Resultate der chemischen Analysen folgen in nachstehender Tabelle I.

Zu diesen Darstellungen der Resultate der chemischen Analyse sei bemerkt, dass „Lösung durch Flusssäure“ sämmtliche in Essigsäure und Salzsäure unlöslichen Bestandtheile einschliesst, dass ferner „Kieselsäure in kohlensaurem Natron löslich“ jene Kieselsäuremengen angibt, die durch die Einwirkung der Essigsäure, sowie Salzsäure zur Abscheidung gelangten, vorwiegend dem zeolithischen Silicat angehören, daher als lösliche Kieselsäure auch bezeichnet werden können. Die Kieselsäuremengen, welche in der Flusssäurelösung vorkommen, repräsentiren die Gesammtmenge Kieselsäure des Gesteins, nach Abzug der sogenannten löslichen Kieselsäure.

Wenn man die Resultate der Gesteinsanalysen mit denen der Verwitterungsproducte vergleicht (siehe Tabelle I), so überzeugen wir uns auch hier zunächst von der bekannten Thatsache, dass bei der Zersetzung, die durch Einwirkung von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäure auf die Gesteine hervorgerufen wird, bei kalkreichen Gesteinen in erster Linie kohlensaurer Kalk ausgewaschen wird.

Dieselbe leichte Zersetzlichkeit soll auch bei der Verwitterung nach der Ansicht von Wolf die Magnesia erfahren. Diese Ansicht wird nicht vollständig aufrecht zu erhalten sein, da sich herausstellte, dass gerade die Magnesia bei der Verwitterung wohl den grössten Widerstand leistet, und somit auch mit vollem Recht als Endglied der Verwitterung von Kalksteinen betrachtet werden darf.

Zur Begründung dieser Behauptung sei zunächst auf die Angaben von Bischoff[1]) verwiesen.

Bischoff stellte mehrere Versuche an, indem er mit Kohlensäure gesättigtes Wasser auf Kalksteine einwirken liess. Die Resultate dieser Versuche zeigten, dass gar keine oder höchstens Spuren von kohlensaurer Magnesia in Lösung gingen. Auch bei Kalksteinen, die über 11 Procent Magnesia enthielten, zeigten sich dieselben Erscheinungen.

---

[1]) Bischoff, physik. u. chem. Geologie. Bd. 3, S. 81.

Dasselbe Resultat fand Scheerer[1]) bei einem über 9 Procent kohlensaurer Magnesia enthaltenden Gestein.

Dieser feinkörnig krystallinische Kalkstein wurde möglichst fein gepulvert, mit Wasser übergossen und dann 30 Stunden einem starken Kohlensäurestrom ausgesetzt. Auch hier ergab das Resultat eine beträchtliche Menge kohlensauren Kalk, während nur eine geringe Menge kohlensaures Magnesia gelöst wurde, Spuren die im Verhältniss zu der vorhandenen Kalkmenge so unbedeutend waren, dass Scheerer eine nähere Bestimmung für durchaus überflüssig erachtete.

Dölter und Hörnes[2]) liessen auf einen röthlich grauen Kalkstein der Marmolata, der nahezu 14 Procent kohlensaure Magnesia enthielt, im feingepulverten Zustande 48 Stunden einen Kohlensauerstrom einwirken und fanden neben kohlensaurem Kalk nur Spuren von Magnesia in Lösung. Wenn an dieser Stelle dann weiter die Vermuthung ausgesprochen wird, dass es bei längerer Einwirkung eines Kohlensäurestromes als wahrscheinlich betrachtet werden müsse, dass bei anhaltender Einwirkung desselben bedeutende Mengen von kohlensaurer Magnesia in Lösung gehen müssten, so muss ich auch dieser Ansicht entschieden entgegentreten und werde durch die auf dem hiesigen Laboratorium analysirten Verwitterungsproducte den Beweis führen, dass durch die Einwirkung kohlensäurehaltiger Gewässer auf Kalksteine, die kohlensaure Magnesia in den zurückbleibenden Kalkmassen immer mehr concentrirt wird.

Und aus diesem Grunde ist man auch wohl zu der Annahme berechtigt, dass bei anhaltender Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf Kalksteine endlich ein gleiches Verhältniss zwischen kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia herbeigeführt wird und auf diese Weise dolomitische Kalke gebildet werden können.

Die Resultate meiner Analysen dürften schliesslich noch geeignet sein, die berechtigten Annahmen von Bischoff, Scheerer, Dölter und Hörnes in Bezug auf die äusserst schwere Löslichkeit der kohlensauren Magnesia zu begründen.

---

[1]) Siehe Jahrgang für Mineralogie 1866. S. 11.
[2]) Siehe Jahrbuch der geol. Reichsanstalt 1875. S. 328.

Tabelle I.

	Wellenkalk					
	1 % $C_2H_4O_2$		10 % HCl		mit FH aufgeschlossen	
	Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung
Kieselsäure	—	0,1500	—	0,4500	5,606	69,8666
Eisenoxyd und Thonerde	—	0,0833	1,957	2,9666	1,325	6,9166
Kalk	—	3,0833	46,449	0,8333	0,490	0,1333
Magnesia	—	0,9333	0,372	1,1333	—	0,4000
Kali	—	0,4333	0,549	1,1333	0,833	1,8000
Natron	—	0,0333	0,709	0,1333	0,902	0,5333
Phosphorsäure	—	—	0,129	0,6000	—	—
Schwefelsäure	—	—	0,120	—	—	—
Chlor	—	—	0,155	—	—	—
Summa	—	4,7165	50,440	7,2498	9,156	79,6498
Kieselsäure in Na_2CO_3 löslich	2,462	2,1000	—	—	—	—
Wasser	2,100	3,9500	—	—	—	—
Kohlensäure	36,719	3,1400	—	—	—	—

Hiernach enthalten also die Gesteine und Verwitterungsprocdute:

	Wellenkalk		Schaumkalk	
	Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung
In kalter Essigsäure löslich	—	4,7165	—	9,5332
In kalter Salzsäure löslich	50,440	7,2498	56,769	13,1165
Mit Flusssäure aufgeschlossene Lösung	9,156	79,6498	2,672	65,0165
Kieselsäure in Na_2CO_3 löslich	2,462	2,1000	0,276	2,5333
Wasser	2,100	3,9500	1,018	7,3500
Kohlensäure	36,719	3,1400	39,422	3,1733
Summa	100,877	100,8061	100,157	100,7413

Schaumkalk					
1 % $C_2H_4O_2$		10 % HCl		mit FH aufgeschlossen	
Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung
—	0,1500	—	0,5500	0,861	47,1667
—	0,1000	2,314	7,9166	1,238	14,7833
—	6,6500	47,120	0,2666	—	0,1500
—	2,1333	3,328	1,2000	—	0,7333
—	0,4666	0,714	1,2333	0,350	1,6666
—	0,0333	0,987	0,1500	0,223	0,5166
--	—	1,748	1,8000	—	—
—	—	0,502	—	—	—
—	—	0,056	—	—	—
—	9,5332	56,769	13,1165	2,672	65,0165
0,276	2,5333	—	—	—	—
1,018	7,3500	—	—	—	—
39,422	3,1733	—	—	—	—

Berechnet man die procentische Zusammensetzung der Gesteine und Verwitterungsproducte ohne Rücksicht auf den Grad der Löslichkeit der Bestandtheile, so findet man:

	Wellenkalk		Schaumkalk	
	Gestein	Verwitterung	Gestein	Verwitterung
Kieselsäure	8,068	72,5666	1,137	50,4000
Eisenoxyd und Thonerde .	3,282	9,9665	3,552	22,8099
Kohlensaurer Kalk	82,523	0,972	81,594	3,929
Phosphorsaurer Kalk . . .	0,288	1,310	0,792	3,929
Schwefelsaurer Kalk	0,204	—	2,424	—
Kohlensaures Magnesia . .	0,781	5,178	6,980	6,057
Kali	1,382	3,3666	1,064	3,3665
Natron	1,631	0,6999	1,210	0,7099
Wasser	2,100	3,9500	1,018	7,3500
Chlornatrium	0,290	—	0,092	—
Kalk	0,490	2,796	—	4,937
Magnesia	—	—	—	1,182
Summa	101,039	100,8056	99,863	100,7413

Wenn ich zunächst die Analysen der Gesteine und Verwitterungsproducte der Wellen- und Schaumkalke in Erwähnung ziehe, so ist aus den analytischen Belegen ganz klar zu ersehen, dass die enorm hohen Procentgehalte an kohlensaurem Kalk bei der Verwitterung bis auf verhältnissmässig kleine Mengen ausgewaschen wurden, dass dagegen die Magnesiamengen bedeutend zugenommen haben. Es enthielt der Schaumkalk im verwitterten Zustande 7 % Kalk und 4 % Magnesia, während im Wellenkalk nur 4 % Kalk und 2,46 % Magnesia sich vorfanden.

Auch die Analysen der Grenzdolomite entscheiden für die Richtigkeit oben ausgesprochener Behauptung. Das Gestein, welches 54,69 % Kalk und 3,69 % Magnesia enthält, ist als Verwitterungsproduct in Bezug auf Magnesiagehalt vollständig umgewandelt. Denn der Boden des Grenzdolomit ergibt 11,96 % Kalk und 5,83 % Magnesia; die Feinerde des zerfallenen Grenzdolomit enthält 12,16 % Kalk und 5,79 % Magnesia. Es ist also auch durch diese Zahlen bewiesen, dass die kohlensaure Magnesia sich im Verwitterungsproducte fast um das doppelte vermehrt hat.

Einen noch schlagenderen Beweis liefern die Ceratitesbänke. Der halbzerfallene Schieferthon des Ceratites nodosus hat einen Gehalt von 12,26 % Kalk und 9,25 % Magnesia : „10,25 % wäre Normal-Dolomit 1 : 1.“

Die Feinerde von Ceratites nodosus enthält 11,50 % Kalk und 10,95 % Magnesia. Die Rückstände 16,87 % Kalk und 11,30 % Magnesia. Einen noch bedeutenderen Magnesiagehalt hat Ceratites semipartitus. Hier finden wir das Verhältniss des Kalkes zur Magnesia wie 20,74 : 15,95.

In noch eclatanterer Weise wird die Schwerlöslichkeit der Magnesia durch kohlensäurehaltige Wasser durch die Resultate des Waldbodens der Myophorienschicht bestätigt. Während wir hier den geringsten Procentgehalt an Kalk vorfinden, nämlich 2,48, ergibt sich beinahe die dreifache Menge Magnesia.

Aus allen diesen Analysen wird also hinlänglich bewiesen, dass der Magnesiagehalt überall, bald in bedeutenden, bald in überraschend grossen Mengen zugenommen hat und somit die Annahme von Bischoff, Scheerer, Dölter und Hörnes bestätigen. Sie liefern also den Beweis, dass kohlensäurehaltige Wasser auf die Löslichkeitsverhältnisse der Magnesia einen kaum in Betracht zu ziehenden Einfluss ausüben und desshalb dürfte denn auch oben

aufgestellte Behauptung von Bischoff, Scheerer etc., dass die Magnesia bei der Verwitterung wohl den grössten Widerstand leistet und daher als Endglied der Verwitterung von Gesteinen zu betrachten ist, wohl als bewiesen erachtet werden.

Die Phosphorsäure hat in agriculturchemischer Beziehung ein ganz besonderes Interesse und die bedeutende Zunahme, die beim Schaumkalk 1,80 % beträgt, beweist ganz klar das Vorhandensein von aussergewöhnlich grossen Mengen von Petrefacten in beiden Verwitterungsproducten. Vielleicht kann der bedeutende Procentgehalt an Phosphorsäure auch dadurch begründet werden, dass die Phosphorsäure durch eine hundert-, ja vielleicht tausendjährige wilde Vegetation, in letzter Zeit vielleicht in Folge der Cultur nach und nach dem Untergrunde entzogen und in den obersten Schichten des Bodens concentrirt wurde. Es wäre gewiss wünschenswerth und für die Landwirthschaft von ganz besonderem Interesse, wenn man ein sicheres Mittel hätte, um denjenigen Theil der Gesammtphosphorsäure des Bodens genau zu bestimmen, welcher in erster Linie und verhältnissmässig leicht von den Pflanzen absorbirt wird. Durch die chemische Analyse hierüber genauen Aufschluss zu erhalten, ist aber noch schwieriger als bezüglich des Kalis. Immerhin ist es aber im vorliegenden Fall von nicht zu unterschätzender Bedeutung, dass im Wellenkalk, besonders aber im Schaumkalk so bedeutende Mengen von Phosphorsäure, dieses so wichtigen Pflanzennährstoffes vorhanden sind. Eine rationelle Bearbeitung eines solchen Bodens muss im Laufe der Jahre lohnende Ernteerträge liefern.

Auch der Gehalt an Alkalien ist in agriculturchemischer Hinsicht von grosser Bedeutung. Die Gesteine als solche zeigen in Bezug auf ihren Kali- und Natrongehalt ein ziemlich gleiches Verhalten. Bei den entsprechenden Verwitterungsproducten finden wir dagegen die interessante Thatsache, dass, je energischer die Lösungsmittel waren, auch der Natrongehalt sich in steter Zunahme befindet. Diese Resultate stimmen mit den werthvollen und zahlreichen von Lemberg[1]) zur Kenntniss der Bildung und Umwandlung von Silicaten ausgeführten Analysen überein. Kieselsaurer Kalk zeigt mit kieselsaurem Alkali ein grosses Vereinigungsbestreben.

---

[1]) Z. deutsch-geolog. Gesellschaft 1884.

Kalk und Natron haltige Zeolithe treten aber in bedeutend grösserer Zahl auf, als Kalk und Kali haltige und es ist desshalb auch sehr wahrscheinlich, dass diesem „Sich meiden“ von Calcium und Kalium einerseits und das häufige Zusammensein von Calcium und Natrium in den Silicaten andererseits, bestimmten Gesetzen unterworfen ist, und mit Affinitätsverhältnissen im Zusammenhange stehen muss.

Während sich in essigsaurer Lösung das Kali zum Natron verhält wie 1 : 01, finden wir in salzsaurer Lösung das Verhältniss von 1 : 0,13 und in der mit Flusssäure behandelten Lösung ein solches von 1 : 0,33.

Als Bestandtheile des Culturbodens nimmt das Natron nur eine untergeordnete Stellung ein, während vom Kaligehalt neben Phosphorsäure und Stickstoff die Güte eines Culturbodens abhängt. Die Gesammtmenge des Kalis zeigt in beiden Verwitterungsproducten das vier- bis fünffache von derjenigen des Natron und ist ausserdem zur Hälfte in mehr wenig löslicher Form vorhanden, während das Natron zum grössten Theile in schwer zersetzbaren Verbindungen in den Verwitterungsproducten auftritt.

In Bezug auf die Beurtheilung der Güte eines Bodens geben uns die Löslichkeitsverhältnisse des Kalis durch Einwirkung der verschiedenen Säuren gute Anhaltspunkte.

Vom Schaumkalk lösten sich in einprocentiger essigsaurer Lösung 13,8 %, in zehnprocentiger salzsaurer Lösung 36,6 % und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 49,6 % des Gesammtkali. Beim Wellenkalk ergaben sich fast ganz übereinstimmende Zahlen. Es lösten sich in einprocentiger essigsaurer Lösung 13,2 %, in zehnprocentiger salzsaurer Lösung 33,7 % und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 53,1 % des Gesammtkalis.

In beiden Fällen ist in der flusssauren Lösung fast ebensoviel Kali in Lösung gegangen, wie in den essig- und salzsauren Lösungen zusammengenommen. Diese absoluten Mengen des gelösten Kalis mit der Quantität des durch dasselbe Lösungsmittel zersetzbaren Thones zu vergleichen, ist schon aus dem Grunde besonders wichtig, weil die „thonige“ Substanz gleichsam der Träger und das Bindemittel des Kalis ist. Von den Mengenverhältnissen des Kalis im Thone ist die Fruchtbarkeit eines Bodens geradezu abhängig, da das Kali um so leichter von den Pflanzen absorbirt wird, je mehr im Thone enthalten ist, je enger also das Verhältniss von dem Kali zu der in der gleichen Lösung enthaltenen Thonerde sich gestaltet.

Der Muschelkalk.

Aus dem Gebiete des eigentlichen Muschelkalkes Frankens standen zum näheren Studium zu Gebote:

Verwitterungsschichten von den Bänken von Ceratites nodosus, Ceratites semipartitus, sowie der Myophorienbank (siehe Tab. IIa u. IIb).

Auch hier ist zunächst der Kalk in grosser Menge in Lösung gegangen. Bei den beiden Ceratiten schwankt der Kalkgehalt zwischen 11,5 und 20,7 %. Einen auffallend geringen Kalkgehalt finden wir im Waldboden der Myophorienschichte. Während die Gesammtmenge des Kalkes 2,48 % ausmacht, ergibt die Analyse schon in essigsaurer Lösung einen bedeutend grösseren Magnesiagehalt. Es verhält sich die Gesammtmenge des Kalkes zu dem in Essigsäure gelösten Magnesiagehalt wie 2,48 : 2,80. Interessant ist es auch, die Kalk- und Magnesiamengen der salzsauren und flusssauren Lösungen zu vergleichen. In der salzsauren Lösung finden wir nur 0,40 % Kalk und 2,53 % Magnesia, so dass hier die Magnesia den Kalk um mehr als das sechsfache übertrifft. In der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung ist es eine auffallende Erscheinung, dass bei der verhältnissmässig sehr geringen Kalkmenge über 10 % gefunden wurden. Einen so hohen Procentgehalt des Kalkes in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung habe ich sonst in keiner der anderen Analysen aufzuweisen. Trotz alledem ist der Procentgehalt der Magnesia beinahe viermal so gross wie der des Kalkes.

In Bezug auf die Kalkmengen der beiden Ceratitesschichten muss ich zunächst hervorheben, dass ich in den mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösungen keine Spur Kalk mehr gefunden habe. Beim Ceratit. semipartitus gingen in der essigsauren Lösung 83,2 %, in der salzsauren Lösung 16,8 % der Gesammtmengen des Kalkes in Lösung. Aehnliche Resultate ergaben sich auch aus den Analysen des halbzerfallenen Schieferthones und aus der Feinerde und den Rückständen des Ceratit. nodosus. Es wurde in essigsaurer Lösung in entsprechender Reihenfolge 84,2, 85,6, 87,5 %, in salzsaurer Lösung 15,8, 14,4, 12,5 % der Gesammtmenge des Kalkes gelöst.

Wenn schon an früherer Stelle die schwere Löslichkeit der Magnesia ausführlich besprochen wurde, so dürfte es sich doch noch als lohnend erweisen, hier nochmals auf diesen interessanten Punkt zurückzukommen, weil gerade die beiden Ceratiten mit der Myophorienschichte die schlagendsten Beweise für die schwere Löslichkeit der Magnesia in kohlensäurehaltigem Wasser liefern.

Tabelle IIa.

	Ceratites			
	1 % $C_2H_4O_2$			
	Gestein	Zerfallener Schieferthon	Feinerde	Rückstände
Kieselsäure	—	0,4566	0,1600	0,1166
Eisenoxyd und Thonerde .	—	0,1833	0,1000	0,1500
Kalk	—	10,3333	9,8500	14,7600
Magnesia	—	3,3000	3,7000	4,9000
Kali	—	0,4833	0,6000	0,4166
Natron	—	0,0333	0,0666	0,0333
Phosphorsäure	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—
Summa	—	14,7898	14,4766	20,3765
Kieselsäure in Na_2CO_3 lösl.	0,319	2,6000	1,3833	2,5833
Wasser	1,390	4,4500	4,5000	3,9500
Kohlensäure	41,410	12,3300	9,4866	11,6166

Hiernach enthalten also Gestein und Verwitterungsproducte:

	Ceratites nodosus			
	Gestein	Zerfallener Schieferthon	Feinerde	Rückstände
In kalter Essigsäure löslich	—	14,7898	14,4766	20,3765
In kalter Salzsäure löslich	53,994	27,9999	19,1700	18,0666
Mit Flusssäure aufgeschl.	3,139	39,4099	52,0932	41,7399
Kieselsäure in Na_2CO_3 lösl.	0,319	2,6000	1,3833	2,5833
Wasser	1,390	4,4500	4,5000	3,9500
Kohlensäure	41,410	12,3300	9,4866	11,6166
Summa	100,252	101,5796	101,1097	98,3344

n o d o s u s

10 % HCl				mit FH aufgeschlossene Lösung			
Gestein	Zerfallener Schieferthon	Feinerde	Rückstände	Gestein	Zerfallener Schieferthon	Feinerde	Rückstände
—	1,1333	1,7500	1,5333	2,669	9,6833	37,5333	23,8266
0,920	18,2333	6,7500	7,0333	0,139	26,8766	10,4933	14,7800
51,272	1,9333	1,6500	2,1183	0,007	—	—	—
0,928	4,2500	5,2500	4,9000	—	1,7000	2,0000	1,5000
0,258	0,7500	1,3500	0,8166	0,143	0,9000	1,7000	1,4000
0,353	0,1000	0,1200	0,0666	0,181	0,2500	0,3666	0,2333
0,150	1,6000	2,3000	1,6000	—	—	—	—
0,113	—	—	—	—	—	—	—
53,994	27,9999	19,1700	18,0666	3,139	39,4099	52,0932	41,7399
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

Berechnet man die procentische Zusammensetzung des Gesteins und ler Verwitterungsproducte ohne Rücksicht auf den Grad der Löslichkeit ler Bestandtheile, so findet man:

	Ceratites nodosus			
	Gestein	Zerfallener Schieferthon	Eeinerde	Rückstände
Kieselsäure	2,988	13,8732	40,8266	28,0598
Eisenoxyd und Thonerde .	1,069	45,2932	17,3433	21,9633
Kohlensaurer Kalk	91,662	4,482	—	—
Phosphorsaurer Kalk . . .	--	3,492	5,021	3,492
Kohlensaures Magnesia .	1,148	19,339	18,100	22,178
Kali	0,401	2,1333	3,6500	2,6332
Natron	0,533	0,3833	0,5532	0,3332
Wasser	1,390	4,4500	4,5000	3,9500
Chlornatrium	0,211	—	—	—
Phosphorsäure	0,150	—	—	—
Kalk	0,007	8,133	8,779	14,986
Magnesia	—	—	2,337	0,739
Summa	99,559	101,5790	101,1101	98,3445

Tabelle IIb.

	Ceratites semipartitus		
	1 % $C_2H_4O_2$	10 % HCl	mit Flusssäure aufgeschlossen
Kieselsäure	0,1666	1,1833	17,4833
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0,1500	7,3500	14,0933
Kalk	17,2666	3,4833	—
Magnesia	7,9000	6,7500	1,3000
Kali	0,5533	1,2666	1,5333
Natron	0,0500	0,1833	0,4166
Phosphorsäure	—	1,1000	—
Schwefelsäure	—	—	-
Chlor	—	—	—
Summa	26,0865	21,3165	34,8265
Kieselsäure in Na_2CO_3 löslich .	2,0833	—	—
Wasser	4,3000	—	—
Kohlensäure	11,1466	—	—

Hiernach enthalten also Gestein und Verwitterungsproducte:

	Ceratites semipartitus	Myophorienbank		
		untere	Verwitterung	obere
In kalter Essigsäure löslich	26,0865	—	5,4332	—
In kalter Salzsäure löslich	21,3165	55,239	15,2466	54,666
Mit Flusssäure aufgeschl. .	34,8265	2,504	69,2166	1,824
Kieselsäure in Na_2CO_3 lösl.	2,0833	0,972	4,1833	0,633
Wasser	4,3000	2,279	5,4000	2,021
Kohlensäure	11,1466	38,810	1,3166	41,320
Summa	99,7594	99,804	100,7963	100,464

Myophorienbank								
$1\,\%\ C_2H_4O_2$			$10\,\%$ HCl			mit Flusssäure aufgeschl. Lösung		
untere	Verwitterung	obere	untere	Verwitterung	obere	untere	Verwitterung	obere
—	0,1166	—	—	0,8000	—	1,619	50,3667	0,854
—	0,1000	—	1,565	9,3000	0,984	0,222	15,3000	1,241
—	1,8333	—	51,581	0,4000	51,431	0,185	0,2500	0,032
—	2,8000	—	0,269	2,5333	1,034	—	0,9333	—
—	0,5333	—	—	1,3333	0,294	0,089	1,7666	0,287
—	0,0500	—	0,794	0,1800	0,378	0,389	0,6000	0,410
—	—	—	0,257	0,7000	0,163	—	—	—
—	—	—	0,773	—	0,382	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
-	5,4332	—	55,239	15,2466	54,666	2,504	69,2166	1,824
0,972	4,1833	0,633	—	—	—	—	—	—
2,279	5,4000	2,021	—	—	—	—	—	—
38,810	1,3166	41,320	—	—	—	—	—	—

Berechnet man die procentische Zusammensetzung der Gesteine und Verwitterungsproducte ohne Rücksicht auf den Grad der Löslichkeit der Bestandtheile, so findet man:

	Ceratites semipartitus		Myophorienbank		
	Gestein	Verwitterung	untere	Verwitterung	obere
Kieselsäure	5,912	20,9165	2,591	55,4666	1,487
Eisenoxyd und Thonerde . .	2,171	21,5933	1,787	24,7000	1,225
Kohlensaurer Kalk	86,701	—	89,555	—	92,247
Phosphorsaurer Kalk . . .	—	2,401	0,403	1,528	0,350
Schwefelsaurer Kalk	0,631	—	1,314	—	0,649
Kohlensaure Magnesia . . .	1,213	21,286	0,564	2,514	1,271
Kali	0,310	3,3532	0,089	3,6332	0,581
Natron	0,890	0,6499	1,155	0,8300	0,765
Wasser	1,560	4,3000	2,279	5,4000	2,021
Chlornatrium	0,792	—	0,060	—	0,050
Kalk	0,495	19,4489	0,185	1,655	0,032
Magnesia	—	5,814	—	5,069	—
Phosphorsäure	0,975	—	—	—	—
Summa	101,680	99,7628	99,982	100,7938	100,678

In allen oben genannten Verwitterungsproducten ist der Magnesiagehalt ein aussergewöhnlich grosser. Im Ceratites semipartitus habe ich fast 16 % Magnesia gefunden und von dieser Gesammtmenge enthielt die essigsaure Lösung 49,5, die salzsaure Lösung 42,3 und die mit Flusssäure aufgeschlossene Lösung 8,2 %. Aehnliche Mengenverhältnisse finden wir auch beim halbzerfallenen Schieferthon, der Feinerde und dem Rückstande von Ceratites nodosus. Es ergab sich in entsprechender Reihenfolge 9,25, 10,95, 11,30 % Magnesia und hiervon enthielt die essigsaure Lösung 35,7, 34,2, 43,4, die salzsaure Lösung 46,0, 48,0, 43,4 und die mit Flusssäure aufgeschlossene Lösung 18,3, 17,8, 13,2 % der Gesammtmenge Magnesia.

Im Waldboden der Myophorienschichte fand ich 6,26 % Magnesia und hiervon kamen auf die essigsaure Lösung 44,7, auf die salzsaure Lösung 40,4, auf die mit Flusssäure aufgeschlossene Lösung 14,9 % der Gesammtmenge Magnesia.

In der Ackerkrume des Ceratites nodosus ist das Verhältniss zwischen Kalk und Magnesia fast ein gleiches, im Waldboden der Myophorienschicht dagegen übertrifft der Magnesiagehalt den des Kalkes fast um das dreifache. Alle angeführten Zahlen geben den untrüglichen Beweis, dass die von Bischoff, Scheerer, Dölter und Hörnes ausgesprochenen Ansichten über die äusserst schwere Zersetzbarkeit des Magnesia durch Einwirkung kohlensäurehaltiger Wasser richtig und wohl begründet sind.

Was die Phosphorsäure anbelangt, so habe ich im Waldboden der Myophorienschicht keinen aussergewöhnlich hohen Procentgehalt gefunden, dagegen sind aber die beiden Ceratiten durch ganz enorm grosse Mengen Phosphorsäure ausgezeichnet. Im Ceratites semipartitus fand ich 1,10 % und in der Ackerkrume des Ceratites nodosus 2,30 % Phosphorsäure. Die Ursachen, welche diese Menge von Phosphorsäure bedingen, mögen auch hier dieselben sein, die im vorigen Abschnitt angegeben wurden, da in den Gesteinen sowohl wie in den Verwitterungsproducten aussergewöhnlich grosse Mengen thierischer Ueberreste begraben sind, wie aus den Angaben v. Sandberger's, der 86 Arten nachgewiesen hat, hervorgeht.

Die Alkalien verdienen auch hier besondere Berücksichtigung. Wir finden zunächst, wie ich schon beim Wellenkalk nachgewiesen habe, bei den Gesteinen der Ceratiten ein ziemlich gleiches Verhalten in Bezug auf den Kali- und Natrongehalt. Die Gesteinsanalysen

der Myophorienbank geben dagegen ganz abweichende Resultate. In der unteren Myophorienbank sind in salzsaurer Lösung 0,766 % Natron nachgewiesen, während der Kaligehalt gleich Null ist.

In der oberen ist das Verhältniss von Kali und Natron anders gestaltet, da die Analyse 0,29 % Kali und 3,55 % Natron ergab. In der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung ist in der unteren Bank die Natronmenge fünfmal, in der oberen dagegen doppelt so gross wie die des Kalis.

Bei den entsprechenden Verwitterungsproducten finden wir wieder die interessante Thatsache, dass der Natrongehalt sich in den schwer löslichen Antheilen des verwitterten Gesteins in steter Zunahme befindet. Im Ceratites semipartitus fand ich in essigsaurer Lösung 7,7 %, in salzsaurer Lösung 27,7 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 64,6 % des gesammten Natrongehaltes. Aehnliche Resultate erhielt ich in den Analysen des halbzerfallenen Schieferthones, der Feinerde und des Rückstandes von Ceratites nodosus. Ich fand in entsprechender Reihenfolge in essigsaurer Lösung 8,7, 12,0, 10,0, in salzsaurer Lösung 25,8, 21,7, 20,0, in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 65,5, 66,3, 70,0 % des gesammten Natrongehaltes. Im Waldboden der Myophorienschicht fand ich in essigsaurer Lösung 6,0, in salzsaurer Lösung 21,7 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 72,3 % des Gesammtnatrons.

Die Gesammtmenge des Kali zeigt in allen hier betrachteten Verwitterungsproducten das fünf- bis achtfache von derjenigen des Natron.

Da die Löslichkeitsverhältnisse des Kalis durch Einwirkung der verschiedenen Säuren gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Güte eines Bodens geben, so mögen auch diese hier Erwähnung verdienen.

Es lösten sich vom Ceratites semipartitus, dem halbzerfallenen Schieferthon, der Feinerde und des Rückstandes von Ceratites nodosus und endlich im Waldboden der Myophorienschicht an Kali in entsprechender Reihenfolge: in essigsaurer Lösung 16,5, 22,6, 16,5, 15,8, 14,6, in salzsaurer Lösung 37,8, 35,1, 37,0, 33,5, 36,7 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 54,3, 42,3, 46,5, 50,7, 48,7 % der Gesammtmenge des Kalis. Fast dieselben Löslichkeitsverhältnisse, die ich beim Wellenkalk gefunden habe, treten

bei diesen Analysen auch wieder zu Tage, indem in den flusssauren Lösungen fast ebensoviel Kali gelöst wurde, wie in den essig- und salzsauren Lösungen zusammengenommen. Ausserdem erreichen die Kalimengen besonders beim Ceratites semipartitus, der Feinerde von Ceratites nodosus und dem Waldboden der Myophorienschicht einen bedeutenden Procentgehalt.

Die Lettenkohlengruppe.

Es wurden von v. Sandberger zur Feststellung der Grenze des Muschelkalkes und der Lettenkohlengruppe mehrere Profile aufgenommen, von denen besonders diejenigen vom Schalksberg bei Würzburg und von Rothhof zwischen Effeldorf und Rottendorf geeignet sind, die Abgrenzung beider Gruppen übersichtlich wahrzunehmen.

Die tiefste Lage der Lettenkohlengruppe bildet der glaukonische oder Bairdienkalk, dessen untere Schichten aus einer Bank mit gequetschten Schaalen der Myophoria Struckmanni und zahlreichen rothgefärbten Bairdien bestehen, während im oberen Theile die intensiv grün gefärbten, mit zahllosen Knochenresten und der Corbula triasina, besondere Erwähnung verdienen.

Dieser Bairdienkalk ist in der Gegend von Würzburg sehr verbreitet, die Fauna enthält 24 Arten, die in fast allen Bänken vorgefunden werden; vorzugsweise von der Fauna des obersten Muschelkalkes dadurch verschieden, dass in der Bairdienbank die Cephalopoden und Brachiopoden gänzlich fehlen, während sie durch das häufige Vorkommen einiger im Muschelkalk nur als Seltenheit vorhandenen Pelekypoden ausgezeichnet ist. Ueber den Bairdienkalken liegt ein graugrüner gegen 7 Meter mächtiger, an thierischen Resten im Ganzen armer Schieferletten, welcher von einem meist sehr verwitterten, graugelben Dolomit überlagert und von einer 0,2 Meter mächtigen Bank von blauem, sehr hartem Dolomit durchzogen wird. Hierauf folgen die auch für die Orientirung der Lettenkohlengruppe weit wichtigeren Cardinienschiefer, hellgraue, nicht selten faserige Thonschiefer von ebenso grosser Verbreitung und Beständigkeit wie der Bairdienkalk. Als Zwischenglied des Cardinienschiefers und des Cardiniensandsteins folgen dann gelbe dolomitische Mergel, diese in allen Niveaus der Lettenkohlengruppe sich wiederholenden und daher äusserst charakteristischen Gesteine.

Der etwa 4 Meter mächtige Cardiniensandstein hat im frischen Zustande eine hellgraue, im verwitterten schmutzig gelbgraue Farbe. Oben enthält er eine ganz von Cardinia trevis erfüllte Lage, denen sich dann dünne Bänkchen mit Estheria Singula und den selten vorkommenden Käfern anschliessen. Ueber dem Cardiniensandstein liegt dann der Hauptsandstein der Lettenkohle, welcher aus Quarzkörnern, Feldspathkörnern und Glimmerblättchen besteht und in unmittelbarer Nähe von Würzburg, am schönsten bei Estenfeld und am Faulenberge aufgeschlossen ist. Die Schichten zwischen dem Hauptsandstein und Grenzdolomit bestehen aus thonigen Sandsteinen, grünen und violetten Schieferthonen, braunen und hellgelben dolomitischen Mergeln. Als Endglied der Lettenkohlengruppe bildet der Grenzdolomit die höchst entwickelte Schichte der Würzburger Triasformation.

Diesen Dolomit als Gestein und in seinen verschiedenen Verwitterungsstadien zu analysiren, habe ich aus dem Grunde für geeignet und besonders wichtig gehalten, weil wohl kein Gestein die Aufmerksamkeit der Naturforscher mehr auf sich gelenkt hat, als gerade der Dolomit. Dieses Interesse wurde noch durch die Untersuchungen Buch's über das Vorkommen des Dolomit, seiner Lagerungsverhältnisse zu anderen Gesteinen und seines Entstehens gesteigert. Beachtenswerth und lehrreich sind auch Klipstein's[1]) Beobachtungen über Dolomitbildung an den Dolomiten der Lahngegenden. Fast alle diese Dolomite müssen als Uebergangsglieder des Kalksteines betrachtet werden. Man hat an mehreren Stellen die Beobachtung gemacht, dass die Dolomite den Kalkstein gangförmig durchschneiden und die Kalksteine dann mit einer 6—8 Fuss mächtigen Dolomitschicht überlagert werden.

Was die Entstehungsweise der Dolomite anbetrifft, so wurde von vielen Forschern die Vermuthung ausgesprochen, dass sich Dolomite auf hydrochemischem Wege aus den Kalksteinen gebildet hätten. Ohne auf die zahlreichen Theorien, welche die Dolomitbildung zu erklären versuchen, näher einzugehen, möchte ich hier nur auf die mineralogische Definition des Begriffes „Dolomit“ hinweisen.

---

[1]) Karsten's u. v. Dechen's Archiv f. Mineralogie. Bd. XVII, S. 265.

Die Dolomite zeigen in ihrer chemischen Zusammensetzung sehr grosse Verschiedenheiten und erst den Arbeiten Rammelberg's verdanken wir Einsicht in die Constitution dieser Mineralien und der daraus gebildeten Gesteine. Rammelsberg stellt in Folge seiner und Anderer Arbeiten drei Typen auf, welche er Normaldolomit nennt, und auf die alle Dolomite zurückzuführen seien. Diese Normaldolomite haben folgende Zusammensetzung:

I.	Kohlensaure Kalkerde	1 At.	=	54,18
	Kohlensaure Magnesia	1 At.	=	55,82
				100,00.
II.	Kohlensaure Kalkerde	3 At.	=	63,95
	Kohlensaure Magnesia	2 At.	=	36,05
				100,00.
III.	Kohlensaure Kalkerde	2 At.	=	70,28
	Kohlensaure Magnesia	1 At.	=	29,72
				100,00.

Ein solches Verhältniss kann auch durch Einwirknng magnesiahaltiger Gewässer auf den Kalkstein herbeigeführt werden, indem der Kalkstein die in den Gewässern enthaltene Magnesia anfnimmt und kohlensaurer Kalk fortgeführt wird.

Ich lasse nun im Folgenden die Analysen dieses höchst wichtigen und durch seine eigenthümliche Bildung charakteristischen Gesteines folgen (siehe Tab. III) und werde dann ganz in derselben Weise, wie in den vorigen Abschnitten, die Resnltate des Gesteines und der Verwitternngsproducte vergleichen, um auch hier die besonders für den Agriculturchemiker interessanten Veränderungen und Erscheinungen ausführlich zu besprechen.

Beachtenswerth ist auch hier wieder die bekannte Thatsache, dass die enormen Mengen Kalk, die im ursprünglichen Gestein enthalten sind, in den Verwitterungsproducten znm grössten Theil zurücktreten, also in Lösung gegangen sind.

Es lösten sich im Boden des Grenzdolomit und in der Feinerde des zerfallenen Grenzdolomit in entsprechender Reihenfolge in kalter Essigsäure 95,2, 95,5, in kalter Salzsäure 3,9, 3,4 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 0,9, 1,1 der Gesammtmenge des Kalkes.

Für die schwere Löslichkeit der Magnesia geben uns die Analysen dieser Verwitterungsproducte ebenfalls vortreffliche Anhaltspunkte und Belege. Während die Gesammtmenge der Magnesia im

Gestein 3,6999 % betrug, fand ich in den Ackerkrumen 5,8333 und 5,7999 % und von diesen Magnesiamengen wurden in essigsaurer Lösung 48,5, 56,9, in salzsaurer Lösung 34,4, 32,2 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 17,1, 10,9 % der Gesammtmenge gelöst.

Es dürfte auch hier einiges Interesse bieten, die Kalk- und Magnesiamengen in den verschiedenen Lösungsmitteln miteinander zu vergleichen.

Der Gehalt an Phosphorsäure ist in beiden Verwitterungsproducten ein aussergewöhnlich grosser. Die Gründe hiefür habe ich in den vorigen Abschnitten zur Genüge dargelegt, auch hier zeigt die Fauna im Verhältniss zu den übrigen Schichten der Lettenkohlengruppe eine reichliche Menge von Arten thierischer Ueberreste.

Wenn ich beim Wellen- und Muschelkalk nachgewiesen habe, dass das Verhältniss zwischen Kali und Natron in den Gesteinen im Allgemeinen ein gleiches war, so weichen diese Verhältnisse im Grenzdolomit bedeutend ab. Denn es lösten sich in salzsaurer Lösung 35,7 % Kali und 25,0 % Natron, während in flusssaurer Lösung 64,3 % Kali und 75,0 % Natron in Lösung gingen. Bei den Verwitterungsproducten ist es auch hier wieder beachtenswerth, dass der Natrongehalt sich in den schwer löslichen Antheilen des verwitterten Gesteines in steter Zunahme befindet. Sowohl der Boden als auch die Ackerkrume des zerfallenen Grenzdolomit geben hiervon Zeugniss.

Ich fand in essigsaurer Lösung 8,3, 6,1, in salzsaurer Lösung 25,0, 22,4 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 66,7, 71,5 % des Gesammtnatrons.

Die Gesammtmenge des Kali zeigt in beiden Böden das vier- bis fünffache von derjenigen des Natron.

Die Wichtigkeit der Löslichkeitsverhältnisse des Kali durch Einwirkung der verschiedenen Säuren zur Beurtheilung der Güte eines Bodens habe ich in den vorigen Abschnitten besonders hervorgehoben. Die Analysen der hier vorliegenden Böden ergeben ähnliche Resultate. Es lösten sich in essigsaurer Lösung 17,5, 15,6, in salzsaurer Lösung 36,8, 37,6 und in der mit Flusssäure aufgeschlossenen Lösung 45,7, 46,8 % der Gesammtmenge des Kali.

In beiden Böden ist die Menge und Zunahme des Kali in den verschiedenen Lösungen eine fast gleiche zu nennen.

Tabelle III.

	Grenz-		
	1 % $C_2H_4O_2$		
	Gestein	Verwitterungs-product	Verwitterungs-product zerfallen
Kieselsäure	—	0,1333	0,1333
Eisenoxyd und Thonerde . . .	—	0,1333	0,1666
Kalk	—	11,4000	11,6166
Magnesia	—	2,8333	3,3000
Kali	—	0,0666	0,5666
Natron	—	0,0666	0,0500
Phosphorsäure	—	—	—
Summa	—	15,2331	15,8333
Kieselsäure in Na_2CO_3 löslich .	0,1833	2,8333	1,9666
Wasser	0,3500	8,2500	3,9500
Kohlensäure	42,5000	11,2000	11,0666

Hiernach enthalten also Gestein und Verwitterungsproducte:

	Grenz-Dolomit		
	Gestein	Verwitterungs-product	Verwitterungs-producte zerfallen
In kalter Essigsäure löslich .	—	15,2331	15,8333
In kalter Salzsäure löslich . .	59,6030	10,0332	9,0997
Mit Flusssäure aufgeschlossene Lösung	1,2765	59,0832	59,3666
Kieselsäure in Na_2CO_3 löslich .	0,1833	2,8333	1,9666
Wasser	0,3500	3,2500	3,9500
Kohlensäure	42,5000	11,2000	11,0666
Summa	102,7128	101,6328	101,2825

Dolomit					
10 % HCl			mit FH aufgeschlossen		
Gestein	Verwitterungs-product	Verwitterungs-producte zerfallen	Gestein	Verwitterungs-product	Verwitterungs-producte zerfallen
0,0666	0,7000	0,7666	0,2666	49,2166	49,4500
0,0666	3,6666	3,0000	0,2333	6,5000	6,8666
54,5166	0,4666	0,4166	0,1833	0,1000	0,1333
3,4666	2,0000	1,8666	0,2333	1,0000	0,6333
0,1666	1,4000	1,3666	0,3000	1,7333	1,7000
0,0200	0,2000	0,1833	0,0600	0,5333	0,5833
0,1000	1,6000	1,5000	—	—	—
59,6030	10,0332	9,0997	1,2765	59,0832	59,3665
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—

Berechnet man die procentische Zusammensetzung des Gesteins und der Verwitterungsproducte ohne Rücksicht auf den Grad der Löslichkeit der Bestandtheile, so findet man:

	Grenz-Dolomit		
	Gestein	Verwitterungs-product	Verwitterungs-producte zerfallen
Kieselsäure	0,5165	52,8832	52,3165
Eisenoxyd und Thonerde . . .	0,2999	10,2999	10,0332
Kohlensauren Kalk	87,345	10,851	10,654
Phosphorsauren Kalk	0,215	3,492	3,275
Kohlensaures Magnesia . . .	7,767	12,250	12,177
Kali	0,4666	3,7999	3,6332
Natron	0,0800	0,7999	0,8166
Wasser	0,3500	3,2500	3,9500
Kalk	5,671	4,006	4,425
Summa	102,7110	101,6289	101,2805

Es folgt schliesslich die procentische Zusammensetzung der untersuchten Gesteine und Verwitterungsproducte in übersichtlicher Darstellung:

Gesammtmenge von	Ceratites semipartitus	Halbzerfallener Schieferton von Ceratites nodosus	Feinerde von Ceratites nodosus	Rückstände nach Beseitigung der Feinerde von Ceratites nodosus	Grenz-Dolomit	Boden des Grenz-Dolomit	Feinerde des zerfallenen Grenz-Dolomit	Waldboden der Myophorien-Schicht	Schaumkalkboden	Wellenkalkboden
Al_2O_3 Fe_2O_3 . . .	21,5933	45,2932	17,3433	21,9633	0,2999	10,2999	10,0332	24,7000	22,7999	9,9665
CaO . . .	20,7499	12,2566	11,5000	16,8783	54,6999	11,9666	12,1665	2,4833	7,0666	4,0499
MgO . . .	15,9500	9,2500	10,9500	11,3000	3,6999	5,8333	5,7999	6,2666	4,0666	2,4666
K_2O . . .	3,3532	2,1333	3,6500	2,6332	0,4666	3,7999	3,6332	3,6332	3,3665	3,3666
Na_2O . . .	0,6499	0,3833	0,5532	0,3332	0,0800	0,7999	0,8166	0,8300	0,6999	0,6999
SiO_2 . . .	20,9165	13,8732	40,8266	28,0598	0,5165	52,8832	52,3165	55,4666	50,4000	72,5666
P_2O_5 . . .	1,1000	1,6000	2,3000	1,6000	0,1000	1,6000	1,5000	0,7000	1,8000	0,6000
H_2O . . .	4,3000	4,4500	4,5000	3,9500	0,3500	3,2500	3,9500	5,4000	7,3500	3,9500
CO_2 . . .	11,1466	12,3300	9,4866	11,6166	42,5000	11,2000	11,0666	1,3166	3,1733	3,1400
Summa	99,7594	101,5796	101,1097	98,3344	102,7128	101,6328	101,2825	100,7963	100,7228	100,8061

		Rheinschlamm aus dem Bodensee	Derselbe nach Abzug der Carbonate	Löss auf dem Wege von Oberdollendorf nach Heistenbach	Derselbe nach Abzug der Carbonate	Löss unter dem vorigen	Löss zwischen Bonn und Ippendorf	Derselbe nach Abzug der Carbonate	Löss von Pitten in Nieder-Oesterreich	Löss aus der Nähe von Wien	Derselbe nach Abzug der Carbonate und Glühverlust
SiO_2	Pauschanalyse	50,14	83,36	58,97	79,53	78,61	62,43	81,04	31,43	48,84	71,99
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	—	0,63	—	—
Fe_2O_3	Pauschanalyse	2,69	4,47	4,25	4,81	15,26	5,14	6,67	FeO = 3,36 } 1,61	3,80	5,63
	In HCl löslich	—	—	—	—		—	—	0,48	—	—
Al_2O_3	Pauschanalyse	4,77	7,93	9,97	13,45		7,51	9,75	12,98	11,43	16,96
	In HCl löslich	—	—	—	—		—	—	3,44	—	—
CaO	Pauschanalyse	0,77	1,28	0,02	0,02	—	—	—	18,08	13,44	0,65
	In HCl löslich	$CaCO_3$ 30,76	—	+ CO_2 20,16	—	—	+ CO_2 17,63	—	15,36	—	—
MgO	Pauschanalyse	0,34	0,57	0,04	0,06	0,91	0,21	0,27	6,46	0,30	0,02
	In HCl löslich	$MgCO_3$ 1,24	—	+ CO_2 4,21	—	—	+ CO_2 3,02	—	4,27	—	—
K_2O	Pauschanalyse	0,55	0,91	1,11	1,50	3,33	1,75	2,27	3,42	1,06	1,57
	In HCl löslich	—	—	—	—				1,65	—	—
Na_2O	Pauschanalyse	0,54	0,90	0,84	1,14				1,46	2,10	3,11
	In HCl löslich	—	—	—	—				0,68	—	—
P_2O_5	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	—	Spuren	0,018	0,02
CO_2		—	—	—	—	—	—	—	18,77	18,84	—
H_2O		2,65	—	1,37	—	1,89	2,31	—	2,46		—
MnO_2		0,35	0,58	—	—	—	—	—	—	—	—
$FeCO_3$	Pauschanalyse	5,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	—	1,22	0,02	—
											In HCl löslich

		Lösse aus dem Felde zwischen Lobositz und Sulowitz Fuss für Fuss entnommen: 1. Fuss	2. Fuss	3. Fuss	4. Fuss	5. Fuss	6. Fuss	Aus der Nähe von Münster: Lösslehm von der Werse bei Nobiskrug	Lösslehm vom unteren Werse-Abhang	Lösslehm hinter dem Schlossgarten	Lössmergel unter dem vorigen
SiO_2	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	HCl unlösl. 82,72	85,66	83,53	78,37
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	Pauschanalyse	8,443	7,202	6,321	6,761	7,793	10,632	HCl unlösl. 6,32	4,62	4,74	4,09
	In HCl löslich							2,40	3,15	1,80	1,66
Al_2O_3	Pauschanalyse							HCl lösl. 5,70	2,28	7,07	5,01
	In HCl löslich							0,85	1,42	1,11	0,97
CaO	Pauschanalyse	0,674	5,882	10,991	9,932	8,781	6,554	0,13	0,33	0,31	4,10
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	0,09	0,25	0,30	4,10
MgO	Pauschanalyse	0,062	0,121	0,418	1,584	1,387	0,551	Spur	0,04	Spuren	
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	Spur	0,01	Spuren	
K_2O	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	0,22	0,24	0,31	0,97
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	0,12	0,20	0,24	0,21
Na_2O	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	1,20	0,33	0,11	0,45
	In HCl löslich	—	—	—	—	—	—	0,08	0,30	0,08	0,10
P_2O_5	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	0,01	0,03	0,01	0,01
CO_2		0,093	4,067	8,151	7,820	6,714	5,751	—	—	—	—
H_2O		26,14	23,96	23,09	22,02	21,98	20,57	1,45	1,90	1,01	1,15
MnO_2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$FeCO_3$	Pauschanalyse	Rest 6,656	5,183	3,768	2,578	3,758	3,719	—	—	—	—
SO_3	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	Spuren		Spuren	
		15,92	22,45	29,65	28,67	28,43	26,60	3,45	5,36	3,54	10,27

		Löss von der Kapelle am Spies bei Ems	Löss aus dem Erbenheimer Thälchen bei Wiesbaden	Löss von Heidingsfeld bei Würzburg	Löss von Mauer im Elsenz-Thal	Löss aus einer Grube zwischen der Marienhöhe und dem Todtenbach bei Nördlingen: unterste, gelbe Lage	etwas höher röthlich	noch höher	oberste Lage	Löss von Markt-Offingen	Löss vom Bahnhofe Nördlingen
SiO_2	Pauschanalyse	64,28	66,68	54,51	52,38	61,166	66,066	60,066	66,500	66,500	65,395
	In HCl löslich	4,15	7,88	3,04	3,86	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	Pauschanalyse	6,38	7,70	4,57	2,75	3,900	5,266	3,733	4,913	3,400	5,842
	In HCl löslich	3,90	3,58	3,07	1,35	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	Pauschanalyse	8,57	8,68	7,77	6,60	12,833	12,900	11,933	14,433	13,600	18,403
	In HCl löslich	1,90	0,49	1,06	2,90	—	—	—	—	—	—
CaO	Pauschanalyse	8,40	8,55	14,78	16,81	CO_2 9,502	—	9,513	—	—	1,481
	In HCl löslich	7,80	7,73	13,98	16,40	CaO 1,479	2,600	2,439	1,466	2,600	0,459
MgO	Pauschanalyse	2,20	1,69	2,22	2,85	1,201	1,613	2,186	1,800	2,450	1,620
	In HCl löslich	1,55	1,69	2,22	2,85	—	—	—	—	—	—
K_2O	Pauschanalyse	2,00	0,57	1,21	1,22	nicht bestimmt					0,872
	In HCl löslich	0,58	0,31	0,31	0,12						—
Na_2O	Pauschanalyse	—	1,13	0,91	1,27						1,113
	In HCl löslich	—	0,57	0,12	—						—
P_2O_5	Pauschanalyse	0,15	0,48	0,14	0,41	—	—	—	—	—	—
CO_2		5,74	4,55	12,96	13,92	—	—	—	—	—	—
H_2O		0,80	0,53	0,72	0,81	7,176	10,963	7,110	9,972	9,218	4,503
MnO_2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$FeCO_3$	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
					Alkalien P_2O_5 + Verlust	1,833	0,592	2,720	0,911	2,232	

		Thallöss aus den Buchten des Mains	Berglöss Hängler Hafen	Löss von Geissnidda	Löss von Ober-ramstadt bei Darmstadt	Löss zwischen Heppenheim und Kirchhausen Odenwald	Lorzenbach bei Fürth Odenwald	Birkenau bei Weinheim Odenwald	Weisenau bei Mainz	Lehm aus der obersten Schichte des vorhergehenden Löss	Diluvialsand unter dem Weisenauer Löss
SiO_2	Pauschanalyse	55,62	58,29	62,138	56,884	56,731	75,373	56,124	62,329	58,700	70,420
	In HCl löslich	—	—	6,852	—	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3	Pauschanalyse	3,26	4,62	5,272	4,496	0,474	0,278	0,846	4,213	0,640	0,355
	In HCl löslich	—	—	3,723	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	Pauschanalyse	6,42	5,31	11,173	5,417	10,579	15,000	11,086	7,860	8,056	8,347
	In HCl löslich	—	—	2,015	—	—	—	—	—	—	—
CaO	Pauschanalyse	+ CO_2 25,24 — 20,64		7,138	15,019	13,807	0,950	13,659	10,826	15,833	9,068
	In HCl löslich	CaO 1,26 — 2,67		6,263	—	—	—	—	—	—	—
MgO	Pauschanalyse	+ CO_2 4,10 — 3,69		1,661	1,784	2,370	1,376	2,628	2,423	1,236	0,882
	In HCl löslich	MgO 0,52 — 1,24		1,549	—	—	—	—	—	—	—
K_2O	Pauschanalyse	1,56	2,16	1,880	0,996	0,800	1,341	0,916	0,820	0,420	1,705
	In HCl löslich	1,02	1,25	0,441	—	—	—	—	—	—	—
Na_2O	Pauschanalyse	1,40	0,91	1,265	0,020	0,297	0,163	0,025	0,186	0,081	0,496
	In HCl löslich	—	—	0,327	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	Pauschanalyse	0,42	0,40	H_3PO_4 0,978	—	0,079	0,171	0,111	—	0,273	—
CO_2		—	—	6,026	12,527	12,381	0,492	13,214	9,617	10,506	7,219
H_2O		—	—	2,946	3,099	2,576	3,225	1,401	1,624	4,012	1,264
MnO_2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$FeCO_3$	Pauschanalyse	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_3	Pauschanalyse	3,52	2,88	—	—	—	—	—		—	—
			Li_2O	0,0074							

… dem Felde zwischen Lobositz und Solowitz Fuss für Fuss entnommen					Aus der Nähe von Münster				Löss von der Kapelle am Spies bei Ems	Löss aus dem Erbenheimer Thälchen bei Wiesbaden	Löss von Heidingsfeld bei Würzburg
…ss	3. Fuss	4. Fuss	5. Fuss	6. Fuss	Lösslehm von der Werse bei Nobiskrug	Lösslehm vom unteren Werse-Abhang	Lösslehm hinter dem Schlossgarten	Lössmergel unter dem vorigen			
	—	—	—	—	HCl unlösl. 82,72	85,66	83,53	78,37	64,28	66,68	54,51
	—	—	—	—	—	—	—	—	4,15	7,88	3,04
					HCl unlösl. 6,32	4,62	4,74	4,09	6,38	7,70	4,57
…2	6,321	6,761	7,793	10,032	2,40	3,15	1,80	1,66	3,90	3,58	3,07
					HClO lösl. 5,70	2,28	7,07	5,01	8,57	8,68	7,77
					0,85	1,42	1,11	0,97	1,90	0,49	1,06
…2	10,991	9,932	8,781	6,554	0,13	0,33	0,31	4,10	8,40	8,55	14,78
	—	—	—	—	0,09	0,25	0,30	4,10	7,80	7,73	13,98
…1	0,418	1,584	1,387	0,551	Spur	0,04	Spuren		2,20	1,69	2,22
	—	—	—	—	Spur	0,01	Spuren		1,55	1,69	2,22
	—	—	—	—	0,22	0,24	0,31	0,97	2,00	0,57	1,21
	—	—	—	—	0,12	0,20	0,24	0,21	0,58	0,31	0,31
	—	—	—	—	1,20	0,33	0,11	0,45	—	1,13	0,91
	—	—	—	—	0,08	0,30	0,08	0,10	—	0,57	0,12
	—	—	—	—	0,01	0,03	0,01	0,01	0,15	0,48	0,14
…	8,151	7,820	6,714	5,751	—	—	—	—	5,74	4,55	12,96
	23,09	22,02	21,98	20,57	1,45	1,90	1,01	1,15	0,80	0,53	0,72
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
…	3,768	2,578	3,758	3,719	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	Spuren		Spuren		—	—	—
	29,65	28,67	28,43	26,60	3,45	5,36	3,54	10,27			

Löss von Mauer im Elsenz-Thal	Löss aus einer Grube zwischen der Marienhöhe und dem Todtenbach bei Nördlingen				Löss von Markt-Offingen	Löss vom Bahnhofe Nördlingen	Thallöss aus den Buchten des Mains	Berglöss Hängler Hafen	Löss von Geissnidda	Löss von Ober-ramstadt bei Darmstadt	Löss zwischen Heppenheim und Kirchhausen Odenwald
	unterste, gelbe Lage	etwas höher röthlich	noch höher	oberste Lage							
52,38	61,166	66,066	60,066	66,500	66,500	65,395	55.62	58,29	62,138	56,884	56,731
3,86	—	—	—	—	—	—	—	—	6,852	—	—
2,75	3,900	5,266	3,733	4,913	3,400	5,842	3,26	4,62	5,272	4,496	0,474
1,35	—	—	—	—	—	—	—	—	3,723	—	—
6,60	12,833	12,900	11,933	14,433	13,600	18,403	6,42	5,31	11,173	5,417	10,579
2,90	—	—	—	—	—	—	—	—	2,015	—	—
16,81	CO_2 9,502	—	9.513	—	—	1,481	+ CO_2 25,24 — 20,64		7,138	15,019	13,807
16,40	CaO 1,479	2,600	2,439	1,466	2,600	0,459	CaO 1,26 — 2,67		6.263	—	—
2,85	1,201	1,613	2,186	1,800	2,450	1,620	+ CO_2 4,10 — 3,69		1,661	1,784	2,370
2,85	—	—	—	—	—	—	MgO 0,52 — 1.24		1,549	—	—
1,22	nicht bestimmt					0,872	1,56	2,16	1,880	0,996	0,800
0,12						—	1,02	1,25	0,441	—	—
1,27						1,113	1,40	0,91	1,265	0,020	0,297
—						—	—	—	0,327	—	—
0,41	—	—	—	—	—	—	0,42	0,40	H_3PO_4 0,978	—	0,079
13,92	—	—	—	—	—	—	—	—	6,026	12,527	12,381
0,81	7,176	10,963	7,110	9,972	9.218	4,503	—	—	2,946	3.099	2,576
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	3,52	2,88	—	—	—
Alkalien P_2O_5 + Verlust	1,833	0,592	2,720	0,911	2,232			Li_2O	0,0074		

Lorzenbach bei Fürth Odenwald	Birkenau bei Weinheim Odenwald	Weisenau bei Mainz	Lehm aus der obersten Schichte des vorhergehenden Löss	Diluvialsand unter dem Weisenauer Löss	Löss von Zweniggorodsk Gouvernement Perm	Löss aus den Gruben beim Querbachhof bei Neustadt a/S.	Löss aus der Lehmgrube am Plätzacker	Löss von Brendlorenzen	Löss von Werneck	Löss von Hörstein bei Aschaffenburg	Löss von Glattbach bei Aschaffenburg
75,373	56,124	62,329	58,700	70,420	76,98	62,74	53,76	65,35	64,92	58,61	64,09
—	—	—	—	—	—	0,66	0,95	0,98	0,79	0,81	1,16
0,273	0,846	4,213	0,640	0,355	2,18	Fe etc. 10,02	9,94	7,49	10,05	8,02	10,61
—	—	—	—	—	—	9,49	8,49	6,05	8,50	—	—
15,000	11,086	7,860	8,056	8,347	6,96	9,12	10,23	9,15	10,09	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,89	4,87
0,950	13,659	10,826	15,833	9,068	4,82	3,10	6,95	5,98	2,87	12,58	9,57
—	—	—	—	—	—	2,93	6,92	5,27	2,52	12,19	9,33
1,376	2,628	2,423	1,236	0,882	1,23	2.59	1,93	2,02	1,06	1,77	2,02
—	—	—	—	—	—	1,86	0,56	1,39	0,074	1,13	1,69
1,341	0,916	0,820	0,420	1,705	0,66	3,33	3,22	2,48	2,45	2,65	1,16
—	—	—	—	—	—	0,85	0,47	0,51	0,56	0,87	0,91
0,163	0,025	0,186	0,081	0,496	0,80	1,31	1,28	1,01	1,21	1,51	1,66
—	—	—	—	—	—	0,39	0,22	0,55	0,22	0,09	0,04
0,171	0,111	—	0,273	—	0,11	0,11	0,03	0,024	0,09	—	—
0,492	13,214	9,617	10,506	7,219	3.62	2,38	5,01	4,31	1,80	8,88	6.90
3,225	1,401	1,624	4,012	1,264	2,92	6,31	9,33	4,28	6,70	8,77	4,02
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Mittheilungen

aus dem

pharmaceutischen Institute und Laboratorium

für

angewandte Chemie

der

Universität Erlangen

von

A. Hilger.

II. Heft.

M. RIEGER'sche

Universitäts-  Buchhandlung.

Gustav Himmer, k. b. Hoflieferant.

München 1889.

Inhalts-Verzeichniss.



Ueber das Verhalten des Wismuthes zu Schwefel und Selen

von

P. A. von Scherpenberg.

A. Schwefelverbindungen.

Die Frage der Existenz von der Fünfwerthigkeit des Wismuthes entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen führte zu einer Versuchsreihe, welche auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hilger unternommen wurde.

Das natürliche Vorkommen des Trisulfides als Wismuthglanz, sowie die Bildung des Trisulfides überhaupt bedürfen wohl keiner weiteren Besprechung, dagegen sei zunächst der in der erwähnten Fragestellung vorhandenen Thatsachen gedacht.

Die Existenz eines Oxysulfides ist uns bekannt in dem Mineral Karellinit, welches am Altai vorkommt. Hieran schliesst sich ein auf künstlichem Wege dargestelltes Oxysulfuret, welches Hermann[1]) erhielt, indem er in einer Retorte Wismuthtrioxyd mit Schwefel schwach erhitzte; es resultirt hierdurch ein Körper von der Formel $Bi_4O_3S_4$ oder vielleicht $Bi_2O_3Bi_2S_2$.

Dann sei erwähnt der Versuch von Werther, eine niedrigere Schwefelwismuthverbindung als Schwefeltrisulfid darzustellen. Derselbe schmilzt Wismuth mit Schwefel zusammen und will auf diesem Wege die Verbindung Bi_2S_2 erhalten haben.

Schneider[2]) weist aber später nach, dass der von Werther durch den Schmelzprocess erhaltene Körper nur Wismuthglanz sei mit metallischem Wismuth verunreinigt.

---

[1]) Z. pr. Chem. 75.

[2]) Pogg. Ann. Bd. 91 (1854) p. 404.

Verfasser verneint damit aber nicht die Existenzfähigkeit dieser Verbindung, sondern gibt selbst die Methode an, um auf nassem Wege zu dieser Verbindung zu gelangen.

Er stellt sich durch Auflösen von weinsaurem Aetzkali und Zusatz von Zinnchlorid eine Lösung von Wismuthoxydul dar, aus welcher durch Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag gefällt wird, welcher sich bei der Untersuchung als Bi_2S_2 darthut.

Während sich die Trisulfide des Arsens und Antimons in Schwefelalkalien auflösen und mit diesen Doppelverbindungen eingehen, ist beim Wismuthtrisulfid erstere Eigenschaft nicht mehr vorhanden.

Zur Bestätigung dieser Thatsache wurde jedoch ein Versuch von mir angestellt und zwar in der Weise, dass Wismuthtrisulfid in zugeschmolzenen Röhren sowohl mit mehrfacher Schwefelammonium- wie mehrfacher Schwefelkaliumlösung auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden, jedoch ohne Erfolg, stets war nach der Oeffnung der Röhre nur das Wismuthtrisulfid unverändert vorhanden und die Lösung des betreffenden Schwefelalkali frei von jeder Spur von Wismuth.

Dennoch sind Doppelverbindungen von Wismuthtrisulfid mit Schwefelalkalien existenzfähig.

Schneider[1]) hat zuerst Doppelverbindung dargestellt durch Schmelzen von Wismuth, Schwefel und kohlensaurem Kali. Er schmilzt nämlich sechs Theile Bi mit sechs Theilen trockner K_2CO_3 und sechs Theilen S, bis die Masse ruhig fliesst. Aus dieser Masse krystallisiren dann beim Erkalten kleine schwarze Krystalle von metallischem Aussehen, welche folgende Formel besitzen: K_2S, Bi_2S_3.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit den für eine solche Formel berechneten Zahlen gut überein.

	Berechnet:	Gefunden:
Bi	= 60,88	60,28
S_4	= 20,58	21,09
K_2	= 12,57	12,54

Pattison Muir hat nach Angabe von Schneider die Schmelze von Wismuth, kohlensaurem Kali und Schwefel wiederholt, konnte aber niemals das von Schneider beschriebene Doppelsalz erhalten und bezweifelte somit die Existenz desselben überhaupt.

---

[1]) Popp. Ann Bd. 136 p 461, Bd. 138 p. 299.

Der Widerspruch in Bezug auf diese Doppelverbindung veranlasste mich nun, den Versuch von Schneider zu wiederholen.

Es wurden daher zu diesem Zwecke genau nach der Schneider'schen Angabe sechs Theile getrocknetes kohlensaures Kalium und sechs Theile Schwefel mit einem Theil feinpulverisirtem Wismuth im Porzellantiegel bei nicht zu starkem Feuer geschmolzen, bis die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wurde die Masse ausgelaugt und es hinterblieb ein feiner krystallinischer Rückstand. Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

	I	II
Bi =	67,08;	61,1
S =	19,4;	19,8
Ka =	12,4;	—

Man sieht, dass diese Procentzahl mit denen, welche Schneider gefunden hat, übereinstimmen, die ich hier nochmals wiederhole:

Bi = 66,98
S = 21,09
Ka = 12,54

Es kann demnach mit Berücksichtigung dieser übereinstimmenden Resultate die Existenzfähigkeit einer Doppelverbindung zwischen Wismuthsulfid und Schwefelkalium mit Bestimmtheit angenommen werden.

Versuche über die Darstellung von Wismuthpentasulfid finden wir auffallender Weise nur zwei von Pattison Muir[1]), welche, obwohl resultatlos, doch noch kurz Erwähnung finden mögen.

Verfasser lässt nach der bekannten Methode, um das Antimonpentasulfid darzustellen, Schwefelwasserstoff einwirken auf Wismuthpentoxyd, welches in Wasser suspendirt ist. Der resultirende Körper ist eine braune Substanz in der Farbe dem Wismuthpentoxyd ähnlich, welche nur ein Procent Schwefel enthält.

Der zweite Versuch von P. Muir[2]) bestand darin, kohlensaures Kali, Schwefel und Kohlenstoff mit Wismuthtrisulfid zusammenzuschmelzen; er erhielt beim Schluss der Operation unverändertes Wismuthtrisulfid, gemengt mit den anderen ursprünglich angewandten Substanzen.

---

[1]) Chem. Soc. Journ 33, p. 199.
[2]) Ebendaselbst.

Anschliessend an diese Versuche von P. Muir habe ich noch folgende Versuche angestellt:

1. Beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd in Wasser suspendirt, wobei in der That, wie Muir angibt, Schwefelwasserstoff fast ganz wirkungslos auf das Wismuthpentoxyd, hatte ich die Beobachtung gemacht, dass bei Anwesenheit von Alkali das Wismuthpentoxyd sich rasch verändert und eine schwarze Farbe annimmt. Der durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd, in alkalischem Wasser suspendirt, erhaltene Körper zeigt sich dem Auge als eine schwarzgraue homogene Masse; derselbe löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung mit geringer Schwefelausscheidung. Das Resultat der Analyse war folgendes:

	I	II	III
Bi =	81,6	81,8	82,03
S =	9,6	9,4	—

Nimmt man aus diesen Zahlen den Procentgehalt von Wismuth zu 81,8 (Mittel der drei Bestimmungen) und des Schwefels 9,5 und Sauerstoff zu 8,7 (aus der Differenz berechnet), so erhält man das atomistische Verhältniss: ein Atom Wismuth auf ein Schwefel, auf anderthalb Sauerstoff, welches Verhältniss verdoppelt die Formel $Bi_2O_3S_2$ gibt. Die berechnete Zusammensetzung für eine solche Verbindung ist:

Bi = 78,9
S = 12.

Dass hier demnach keine einheitlichen Substanzen vorliegen, zeigen zwei weitere Versuche, welche, in gleicher Weise ausgeführt, jedesmal verschiedene Schwefelmengen hatten. Einmal wurde ein Körper mit nur 3 %, das andere Mal ein Körper mit 5 % Schwefel erhalten.

2. Ein zweiter Versuch bestand in der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf bei 110 ° getrocknetem Wismuthpentoxyd. Das Wismuthpentoxyd wurde zu diesem Zwecke in eine Röhre gebracht und Schwefelwasserstoff darüber geleitet. Der Schwefelwasserstoff wurde zuerst gewaschen

und dann zur vollkommenen Trocknung durch einen Chlorcalciumthurm geleitet. Wenn beide Reagenzien gut getrocknet waren, so tritt alsbald bei der Berührung heftige Einwirkung unter Feuererscheinung ein. Man kann diese heftige Reaction dadurch leicht verringern, dass man den Schwefelwasserstoff anfangs nur ganz langsam in die Röhre eintreten lässt.

Die Untersuchung des auf diese Weise erhaltenen Körpers gibt folgende Procentzahlen:

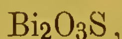
Bi = 84,06 u. 84,6
S = 6,19 u. 6,2.

Das Mittel aus diesen Zahlen ist:

Bi = 84,3
S = 6,2
O = 9,5,

woraus sich das atomistische Verhältniss berechnet, zwei Atome Wismuth auf drei Atome Sauerstoff, auf ein Atom Schwefel.

Die Formel für diese Verbindung wäre demnach



Bi_2O_3S,

welche ihr Analogon hat in der Formel Bi_2O_4, in welcher ein Atom Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre.

Die Verbindung Bi_2O_3S verlangt berechnet:

Bi = 84
S = 6,4

welche den gefundenen Zahlen

Bi = 84,06
S = 6,2

entsprechen.

Dieses Wismuthoxysulfid ist ein grauschwarzes Pulver, welches in Chlorwasserstoffsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Schwefelausscheidung löslich ist. Die Verbindung ist luftbeständig und kann bei 120 ^{0} ohne Zersetzung zu erleiden getrocknet werden. Im Reagenzglase erhitzt, bildet sich unter schwefliger Säureentwicklung eine schmutzig weisse Masse, welche bei weiterem Erhitzen in Wismuthtrioxyd übergeht.

3. Bei obiger Versuchsreihe zeigte sich, dass bei Anwendung von Wasser die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd kein Resultat geben könne; desshalb wurde nach einem indifferenteren Mittel gegriffen und statt in Wasser das Wismuthpentoxyd in wasserfreies Benzol suspendirt; in diese Flüssigkeit wurde vorher gewaschener und wieder getrockneter Schwefelwasserstoff zwei Tage lang eingeleitet. Das Wismuthpentoxyd nimmt nach einiger Zeit eine schwarzblaue Färbung an; das Product wurde noch eine Weile mit der gesättigten Lösung stehen gelassen, dann abfiltrirt und das Benzol mit Alkohol verdrängt. Die Analyse dieser bei 105 ^{0} getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Bi =	80,88	18,2
S =	3,4	3,3

Das Mittel aus diesen Zahlen ist Bi = 81 $^0/_0$, S = 3,3 $^0/_0$ und O = 15,4 $^0/_0$, woraus sich das atomistische Verhältniss stellt, wie vier Atome Wismuth auf zehn Atome Sauerstoff, auf ein Atom Schwefel oder zwei Molecule des angewandten Wismuthpentoxyd auf ein Atom Schwefel. Der Körper von der Zusammensetzung $Bi_4O_{10}S$ verlangt folgende Procentzahlen:

Bi = 81,4
S = 3,1.

Trotz dieser sehr annähernden Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlenwerthe möchte ich doch nicht die hier vorliegende Substanz als einen einheitlichen Körper darstellen, da es kaum begreiflich wäre, wie an diese Verbindung das Schwefelatom gebunden sein kann. Dass der Schwefel jedoch in der That hier gebunden ist und nicht als Beimengung vorliegt, ergibt sich aus der Thatsache, dass derselbe der Substanz weder durch Schwefelkohlenstoff noch durch Kochen mit Alkalilauge entzogen werden kann, und ferner, dass der Körper mit Chlorwasserstoffsäure übergossen starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Schwefelausscheidung gibt.

Ueberdies berechtigt zu der Annahme, dass hier nur eine theilweise Umwandlung des Wismuthpentoxyds durch Schwefelwasserstoff erfolgt ist, wie ich glaube noch der folgende Versuch:

Der vorhergehende Versuch wurde nämlich in der Weise modificirt, dass das, das Wismuthpentoxyd suspendirt enthaltende Benzol während des Einleitens von Schwefelwasserstoff auf die Siede-Temperatur erhitzt wurde.

Der Schwefelwasserstoff wurde in dieser Weise 12 Stunden eingeleitet, und das entstandene schwarzgraue Product weitere 12 Stunden mit der gesättigten Flüssigkeit stehen gelassen. (Das letztere ist übrigens unnöthig.)

Die Analyse dieser Substanz nun gibt:

Bi = 83,8
S = 6,9
O = 9,3

Das atomistische Verhältniss aus diesen Zahlen ist 2 Atome Wismuth auf 3 Atome Sauerstoff, auf 1 Atom Schwefel. Ein Körper von der Zusammensetzung Bi_2O_3S wurde schon früher (siehe Versuch II) durch directe Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd erhalten und zeigt der hier erhaltene Körper mit jenem die nämlichen Reactionen.

In folgender Uebersicht gebe ich die Zahlen, die durch Analyse für den in Versuch II und den hier erhaltenen Körper gefunden wurden.

	Versuch I gefunden	Versuch II gefunden	Bi_2O_3S berechnet
Bi =	84,3	83,8	84,0
S =	6,2	6,9	6,4
O =	9,5	9,3	9,6

Der hier auf verschiedenen, wenn auch sich ähnlichen Wegen erhaltene Körper Bi_2O_3S kann demnach mit Bestimmtheit als eine Substanz von constanter Zusammensetzung betrachtet werden.

Es scheint zwar im ersten Augenblick auffällig, dass sich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthpentoxyd ein Körper von der Formel Bi_2O_3S bildet, während man vielmehr einen Körper von der Zusammensetzung $Bi_2O_2S_2$ erwarten sollte.

Es erklärt sich diese Bildung jedoch vielleicht aus der geringen Stabilität des fünften Sauerstoffatoms, welches wahrscheinlich bei der zu Bildung des oben beschriebenen Oxysulfids nöthigen Temperatur zuerst als freier Sauerstoff abgespalten wird, wonach

dann der Schwefelwasserstoff reducirend auf das zurückgebliebene (Bi_2O_4) Wismuthetoxyd wirkt und das vierte Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt wird.

Hierdurch würde zugleich eine Erklärung gefunden, wesshalb Wismuthpentoxyd vom wässerigen Schwefelwasserstoff nicht, oder nur kaum angegriffen wird.

Nach diesen Versuchen war die Bildungsfähigkeit einer höheren Wismuthschwefelverbindung als Wismuthtrisulfid kaum mehr annehmbar, dennoch schien es noch von Interesse zu untersuchen, ob nicht Doppelsulfide, wie die von Schneider angegebenen, jedoch mit höherem Schwefelgehalt erhalten werden könnten. Zu diesem Zwecke wurde zuerst Wismuthpentoxyd mit concentrirter Schwefelkaliumlösung in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt. Bei diesem Versuche lag zugleich die Absicht vor, durch directe Umsetzung, wie man aus Wismuthtrioxyd mittelst Schwefelkalium Wismuthtrisulfid gewinnt, aus Wismuthpentoxyd das Wismuthpentasulfid zu erhalten.

Das resultirende Product ist ein schwarzes amorphes Pulver, das durch anhaltendes Auswaschen frei von Kali erhalten werden kann, während die angewandte Schwefelkalilösung frei von Wismuth ist.

Die Analyse dieser Substanz ergab:

Bi = 82,8 und 82,5
S = 18,04 „ 18,03.

Bei der Einwirkung von Kaliumpolysulfid auf Wismuthpentoxyd bildet sich demnach Wismuthtrisulfid; bemerkt sei noch, dass der sich bei der Operation ausscheidende Schwefel der Substanz mit Schwefelkohlenstoff entzogen wurde.

Ganz anders ist das Resultat, wenn man Wismuthpentoxyd mit Kaliumpolysulfid, welches vorher zur Trockne eingedampft war, im Porcellantiegel mischt und zusammenschmilzt. Laugt man diese Schmelze mit Wasser aus, so hinterbleibt als Rückstand eine krystallinische Masse, deren Analyse mir folgende Zahlen gab:

Bi = 66,6 und 66,8
S = 20,94 „ 20,89
Ka = 13.

Das atomistische Verhältniss aus dem Mittel dieser Zahlen ist 1 Atom Bi auf 2 Atome S auf 1 Atom Ka. Man sieht sofort, dass der hier erhaltene Körper in seiner Formel identisch ist mit der oben erwähnten Schneider'schen Verbindung und stimmen auch die Zahlenwerthe scharf überein:

Doppelverbindung nach Schneider gefunden	Doppelverbindung aus Schmelze von $Bi_2O_3 + Ka_2S$ gefunden	$Bi_2S_2Ka_2S$ berechnet
Bi = 21,09	20,9	20,58
S = 66,98	66,7	66,86
Ka = 12,54	13	12,57.

Ein zweiter Versuch in ähnlicher Weise durchgeführt gab die gleichen Zahlenwerthe.

Aus diesen beiden letzten Versuchsreihen geht hervor, dass sich beim Entstehen der Doppelverbindung Bi_2S_3, Ka_2S zuerst ein Trisulfid bildet, welches sich dann bei höher gesteigerter Temperatur in dem geschmolzenen Schwefelkalium löst und beim Erkalten als Doppelverbindung auskrystallisirt. Der letzte Versuch kann als neuer Beleg für die Richtigkeit der von Schneider zuerst dargestellten Doppelverbindung angesehen werden, zugleich aber auch dafür, dass höhere Schwefelverbindungen des Wismuths als das Wismuthtrisulfid nicht bildungsfähig sind.

Die Ursache, warum der Versuch, die Doppelverbindung von Wismuthtrisulfid mit Schwefelkalium direct durch Auflösung von Wismuthtrisulfid in Schwefelkalium im zugeschmolzenen Rohre, das Gemenge erhitzend, darzustellen misslang, liegt wohl in dem Umstande, dass vorhandenes Wasser, welches der Bildung des Körpers hinderlich, nicht entweichen kann, und ferner an der nicht hoch genug gesteigerten Temperatur. Die Röhren wurden nämlich nicht über 200° erhitzt. Die aus den hier mitgetheilten Versuchen erhaltenen Resultate berechtigen zu folgenden Schlüssen:

I. Eine höhere Schwefelverbindung als das Wismuthtrisulfid ist nicht bildungsfähig.

II. Die Existenz der bisher nicht bekannten Oxysulfidverbindung von der Formel Bi_2O_3S ist mit Sicherheit anzunehmen.

III. Die von P. Muir erhobenen Bedenken gegen die Existenz von Doppelverbindung zwischen Wismuthtrisulfid und Schwefelkalium sind entschieden zurückzuweisen.

B. Selenverbindungen.

Das natürlich unter dem Namen Selenwismuthglanz vorkommende Wismuthtriselenit wurde auf künstlichem Wege von Berzelius sowie von Schneider dargestellt, durch Zusammen-

schmelzen von Wismuth und Selen in dem betreffenden atomistischen Verhältniss. Dasselbe entsteht ebenfalls nach Angabe von Schneider durch Einleitung von Selenwasserstoff in eine salpetersaure Wismuthlösung.

Das Wismuthselenit verhält sich dem Wismuthsulfid vollkommen analog.

Der in den hier folgenden Versuchen angewandte Selenwasserstoff wurde dargestellt durch Zersetzung von Seleneisen mit Chlorwasserstoffsäure, welches erstere durch Zusammenschmelzen von Selen und Eisen im atomistischen Verhältniss gewonnen wurde.

I. Selenwasserstoff, gewaschen und wieder getrocknet, wurde über Wismuthpentoxyd geleitet, welches zu diesem Zwecke in eine Röhre gebracht war. Die Reaction ist, wie bei dem analogen Verfahren mit Schwefelwasserstoff. eine äusserst heftige, und das Resultat, ein schwarzgraues feines Pulver.

Der erhaltene Körper scheidet beim Uebergiessen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwickelung etwas Selen aus.

Die Gasentwickelung wird veranlasst durch das Auftreten von Chlor, das deutlich nachweisbar, und von etwas Selenwasserstoff.

Quantitativ wurde beispielsweise in einer Portion 81,7 %, in einer anderen 80,6 % Wismuth und geringe Mengen von Selen gefunden.

Aus diesem Resultate geht hervor, dass noch unverändertes Wismuthpentoxyd oder Wismuthtetroxyd vorliegt neben Wismuthselenid.

II. Da, wie oben angegeben, das Schneider'sche Doppelsalz $Bi_2S_3Ka_2S$ als sicher bestehend anzunehmen ist, war vorauszusehen, dass Wismuth mit Selen und Kalium, eine analoge Verbindung bilden würde. Der in dieser Richtung gemachte Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: Wismuth, trockenes kohlensaures Kali und Selen wurden in dem Verhältniss ein Theil Bi auf neun Theile Ka_2CO_3 und neun Theile Se zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wurde zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge solange ausgewaschen, bis kein Selen mehr in der alkalischen Flüssigkeit nachzuweisen war.

Der nach vollkommenem Auswaschen mit Wasser erhaltene Rückstand stellt ein schwarzes, metallglänzendes, krystallinisches Pulver dar, welches der qualitativen Analyse nach aus den Elementen Wismuth, Selen und Kalium zusammengesetzt ist. Dasselbe ist in kalter, verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslich, zersetzt sich jedoch beim Erhitzen mit derselben unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas.

Die quantitative Analyse ergab die Zahl:

Bi = 52,34 — 51,7
Se = 37,9 — —

Eine dem Wismuthsulfidschwefelkalium analog zusammengesetzte Verbindung mit Selen verlangt:

Bi = 51,9
Se = 38,5
Ka = 9,6.

Es liegt hier demnach eine Doppelverbindung vor von Wismuthtriselenit mit Selenkalium.

III. Ein Versuch, Selenwasserstoff auf Wismuthpentoxyd, welcher in alkalischem Wasser suspendirt war, einwirken zu lassen, ergab als Product ein schwarzgrau gefärbtes feines Pulver von folgender Zusammensetzung:

Bi = 68,03
Se = 7
O = 25.

IV. Selen wurde mit Aetzkali geschmolzen und in die geschmolzene Masse Wismuthtrioxyd eingetragen.

Die erkaltete Schmelze zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass dieselbe beim Zerschlagen im Innern eine ziegelrothe Färbung besitzt, die schon durch die Feuchtigkeit der Luft in Schwarz übergeht. Die Schmelze wurde mit Wasser und dann mit verdünnter Kalilauge ausgelaugt. Die hierauf mit Wasser nochmals gut ausgewaschene Substanz ist ein schwarzes amorphes Pulver, von der Zusammensetzung:

Bi = 63,5
Se = 36,2.

Das Wismuthtriselenit verlangt:

Bi = 63,63

Se = 36,37.

Die durch diese Versuche bis jetzt gewonnenen Resultate berechtigen zu der Behauptung, dass sich das Selen dem Wismuth gegenüber dem Schwefel analog verhält, was durch weitere Versuche, die beabsichtigt sind, jedenfalls bestätigt werden wird, so dass auch wohl ein Wismuthoxyselenit Bi_2O_3Se entsprechend der Schwefelverbindung angenommen werden darf.

Bei der quantitativen Bestimmung des Wismuthes und des Schwefels in den Wismuthschwefelverbindungen wurde folgendermassen vorgegangen:

Die Verbindung wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt; das Ganze fast zu Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen, und das Wismuth mit kohlensaurem Amon gefällt und als Wismuthtrioxyd bestimmt. Im Filtrate wurde die Schwefelsäure nach bekannter Methode als schwefelsaurer Baryt. Die Bestimmung des Kaliums geschah in Form von schwefelsaurem Kali.

Zur Controle wurde in einigen Fällen die betreffende Schwefelverbindung mit Salpeter und Soda oxydirt, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt und in der wässerigen Lösung derselben die Schwefelsäure bestimmt.

Bei der Analyse der Selenverbindung nach derselben Methode, nämlich Oxydation mit rauchender Salpetersäure u. s. w. wurde die Beobachtung gemacht, dass bei Ausfällung des Wismuths mit kohlensaurem Ammon ein grosser Theil von Selen mit ausfiel und dadurch der Niederschlag stets Selenhaltig war. Es wurde desshalb bei der Analyse das Schmelzen der betreffenden Selenverbindung mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und Soda in Anwendung gezogen.

Der im Wasser lösliche Theil der Schmelze wurde mit Salzsäure eingedampft zur Zerstörung der Salpeter und salpetrigen Säure und Umwandlung der Selensäure in selenige Säure, und das Selen durch Einleitung von schwefliger Säure gefällt und als solches bestimmt.

Studien über die Untersuchung des Mehles zum Zwecke der Backfähigkeit

von

Traugott Günther.

Bei der Prüfung des Mehles von Seiten des Sachverständigen, speciell Chemikers, kommen zwei Fragen in Betracht.

Zunächst handelt es sich um Prüfung auf Reinheit, wobei die mikroskopische Untersuchung in erster Linie massgebend ist, welche die Beimengungen fremder Mehlsorten, sowie zufällige oder absichtliche Zusätze fremder Gewebselemente (Unkräuter, Mutterkorn etc.) mit Sicherheit erkennen lässt. Dieser zur Seite stehen chemische Reactionen, welche über die Beschaffenheit der Mineralbestandtheile sichere Auskunft geben, auch für die Erkennung der vegetabilischen Beimengungen vielfach von grossem Werthe sind.

Eine zweite Frage, für die Praxis wichtiger, bezieht sich auf die sogenannte Backfähigkeit des Mehles.

Leider steht in dieser Beziehung kein solch zuverlässiges Material dem consultirten Chemiker zur Seite, wie bei der Frage der Prüfung auf Reinheit, wodurch vielfach die Unmöglichkeit vorliegt, über das Verhalten eines Mehles in dieser Beziehung ein sicheres Urtheil fällen zu können.

In dieser Richtung einen Beitrag zu liefern, war der Zweck einer ausgedehnten Versuchsreihe, welche auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Hilger im Wintersemester 1887/88 begonnen wurde.

Bevor zur Mittheilung dieser Versuche geschritten wird, mögen einige Betrachtungen über die Backfähigkeit des Mehles überhaupt, sowie die Methoden, die letzteren zu beurtheilen vorausgeschickt werden.

Die Fabrikation unserer gewöhnlichen Brodsorten beruht auf der Darstellung eines Teiges aus Mehl und Wasser, nebst Zusätzen, der durch in seiner Masse erzeugte Gasbläschen gelockert, der Backtemperatur im Ofen ausgesezt wird, so dass als Krume des Brodes eine poröse, schwammige Masse resultirt, die durch ihre grosse Oberfläche geeignet ist, den Verdauungsflüssigkeiten des menschlichen Organismus ausgedehnte Angriffspunkte darzubieten und so zu einem leicht verdaulichen Nahrungsmittel zu werden.

Zur Hervorrufung dieser Gasbläschen werden die verschiedensten Mittel angewandt.

Die meisten laufen jedoch darauf hinaus, im Teige eine Kohlensäure-Entwicklung zu veranlassen. Am gebräuchlichsten sind Zusätze von Hefe oder Sauerteig zu dem zu erzeugenden Teige.

Beide wirken in der Weise ein, dass sie den im Teige enthaltenen Zucker durch Gährung im CO_2 und Alkohol überführen.

Die gasförmige CO_2 sucht sich nun in der sie umgebenden Luft zu verbreiten, wird indessen durch die Cohärenz des Teiges daran gehindert, und die Bläschen, mithin genöthigt an der Stelle ihrer Entstehung zu verbleiben, üben auf ihre Wandungen einen Druck aus und blähen die Teigmasse auf, — „der Teig geht auf."

Kommt nun der Teig in den Backofen, so dehnen sich in Folge der Erhitzung die Bläschen noch weiter aus, dazu addirt sich die Wirkung des dampfförmig entweichenden Alkohols und alle diese Factoren dienen dazu, die Lockerung des entstehenden Brodes herbeizuführen.

Ohne diese Lockerung, die man ausser durch Hefe und Sauerteig auch durch Zusätze von Natriumbicarbonat und Salzsäure oder saurem Calciumphosphat und anderen Mitteln zu erreichen sucht, erhält man beim Backen eines Mehlteiges Fabrikate, die durchaus nicht geeignet sind, ohne weitere Zubereitung als gut verdauliche Nahrungsmittel zu dienen, sondern, in dieser Form genossen, den Verdauungsfermenten bedeutenden Widerstand entgegensetzen und mehr oder weniger unverändert durch den Organismus hindurchgehen.

Es geht hieraus hervor, dass es eine der Hauptaufgaben des Bäckers sein muss, ein Fabrikat zu erzielen, welches den diätischen und ökonomischen Anforderungen in dieser Richtung möglichst vollkommen entspricht.

Trotz der kunstgerechtesten Behandlung kommt es nun häufig vor, dass aus den zur Verfügung stehenden Materialien ein solches Product nicht erhalten werden kann, und die Praxis hat sich bald bemüht, auf empirischem Wege Mittel zu finden, die einem solchen „schlecht backfähigen“ Teige seine normale Beschaffenheit zurückgeben könnten.

Als solche wirksame Mittel erwiesen sich (vorausgesetzt, dass nicht schlechte Hefe die Ursache des Misslingens des Backprocesses war) Kupfervitriol, Alaun, Zinksulfat und einige andere Salze, die schon seit langer Zeit in dieser Weise angewandt und zuerst von Frankreich aus nach Belgien, Holland und England eingeführt wurden.

So schreibt ein Brüsseler Journal [1]) im Dezember 1828:

„Es scheint, dass diese giftige Substanz (Kupfervitriol) seit 1816 und 1817 fast in ganz Belgien angewandt wird. Damals war das Getreide allgemein von schlechter Qualität und zwar in solchem Grade, dass die besten Bäcker damit kein schönes Brod bereiten konnten.“

„Um diesem nachtheiligen Umstande zu begegnen, und zugleich den Consumenten auf eine schlaue Art zu betrügen, hatten einige Bäcker die strafbare Kühnheit, Kupfervitriol anzuwenden“ etc.

In demselben Artikel, der aus den „annales de l'Industrie francaise et étranger“ Band VI in Dinglers Journal übergegangen ist, erzählt ein Bäckergeselle dem Verfasser:

„In schlechten Jahren, wie dem jetzigen, ist das Mehl gewöhnlich feucht und der daraus bereitete Teig dehnt sich in die Breite aus, geht aber nicht in die Höhe; diesem Uebelstande begegnet man durch blauen Vitriol“ etc.

Dieses Mittel, welches durch einen damals in Belgien colportirten Prospectus „Erfindungspatent des Herrn Frink (Entdeckung und Verkauf eines Geheimmittels für die Hefe)“ in Aufnahme bei den Bäckern gelangte, wurde von ihnen angewendet, ohne dass ihnen das Wesen und die Schädlichkeit dieses Mittels bekannt waren.

Erst später, als man sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Mehles beschäftigte, war man in der Lage, eine Theorie

---

[1] Kuhlmann über Anwendung des schwefelsauren Kupfers etc. Dingler's polyt. Journal 39. 439.

für dieses Verhalten des Mehles und die Wirksamkeit der oben genannten Corrigentia zu begründen[1]).

Als wesentlichster Bestandtheil aller Mehlsorten ergab sich die Stärke, in zweiter Linie die sogenannten Proteïnsubstanzen, der Rest war aus Gummi, Fett, Wasser, Mineralstoffen und Cellulose zusammengesetzt. Die Proteïnsubstanzen selbst liessen sich durch Behandlung mit Wasser wieder in einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Bestandtheil zerlegen. Der unlösliche Bestandtheil, aus verschiedenen eiweissartigen Stoffen und etwas Fett bestehend, wurde Kleber genannt und kann bekanntlich aus Weizenmehl durch Auskneten unter einem Wasserstrahle leicht isolirt werden. Die ausserordentlich zähe Beschaffenheit des so dargestellten Klebers im Vergleich mit den Eigenschaften der übrigen Mehlbestandtheile führen leicht zu der Annahme, dass der Kleber es sei, der dem Teige die zähe Beschaffenheit und damit die Fähigkeit, die entwickelten Kohlensäurebläschen einzuschliessen, verleihe. Daher kann nur solches Mehl einen gut aufgehenden Teig liefern, welches den Kleber in genügender Quantität und Qualität enthält. Verdünnte Säuren oder schwache Lösungen von Aetzalkalien führen ihn in löslichen Zustand über, ebenso wird er beim Keimen des Getreides oder beim Lagern des Mehles im feuchten Zustande theilweise in lösliche Form verwandelt; daher hat ein Mehl, welches aus gekeimtem Getreide hergestellt wurde, oder ein solches, welches längere Zeit unter ungeeigneten Verhältnissen aufbewahrt wurde, mehr oder weniger die Fähigkeit verloren, einen gut aufgehenden Teig zu bilden.

Auf diese Thatsachen gestützt gab Liebig[2]) eine Erklärung für die verbessernde Wirkung der vorhin erwähnten Metallsalze auf schlechtes Mehl.

„Die Eiweisskörper bilden mit Thonerde, Kupferoxyd und anderen Sauerstoffverbindungen von schweren Metallen unlösliche Combinationen. Setzt man diese daher zu einem Mehle hinzu, dessen Kleber durch Verderben desselben löslich geworden ist, so bekommt dieser seine ursprüngliche Consistenz und Zähigkeit zurück und liefert nun wieder einen »backfähigen« Teig."

---

[1]) Die Getreidearten und das Brod von v. Bibra. 2. Aufl. Nürnberg 1861.
[2]) Liebig's Ann. Chem. u. Pharm. 91, S. 264.

Selbstredend ist der Gebrauch derartiger Zusätze, auch wenn er nur in sehr kleinen Quantitäten stattfindet, durchaus zu verwerfen und es ist Sache des Bäckers, sich durch Ankauf nur guter Mehlsorten vor der Nothwendigkeit, derartige gesundheitsschädliche Mittel anwenden zu müssen, zu schützen.

Man ist daher schon lange bemüht gewesen, Methoden zu finden, welche es gestatten, ein Mehl in Bezug auf seine Backfähigkeit schnell und sicher prüfen zu können. Aus der zahlreich vorhandenen Litteratur mögen nur vorläufig einige Vorschläge herausgegriffen werden.

So construirte ein Pariser Bäcker, Boland[1]), den sogenannten Aleurometer, ein Instrument, welches gestattet, den Grad der Zähigkeit des aus dem betreffenden Weizenmehle durch Auswaschen isolirten Klebers zu messen. Aehnlich, aber einfacher, prüft Kunis[2]) den Kleber auf seine Dehnbarkeit. Oser[3]) macht einen Teig aus dem betreffenden Mehle und 8 g Wasser und prüft durch Drücken mit dem Finger den Grad der Festigkeit, je fester der Teig, je besser das Mehl. Die internationale Jury in Wien gründete ihr Urtheil auf Feststellung der Quantität Wasser, die das Mehl zur Teigbildung gebrauchte; je mehr Wasser erforderlich war, je mehr Kleber enthielt das Mehl. Robine[4]) behandelt 24 g Mehl in 186,5 cbm verdünnter Essigsäure bei 93° C. und prüft das specifische Gewicht der geklärten Lösung. Je höher das specifische Gewicht der Lösung, je mehr Kleber, je besser das Mehl. Monier[5]) erwärmt 0,39 g Mehl mit verdünnter Salzsäure und bestimmt, wie viel Chamäleon nöthig ist, um die Lösung oben roth zu färben. Die gelösten Eiweissstoffe sollen hauptsächlich auf das Kalium permanganat einwirken.

Alle diese Methoden beruhen auf sehr empirischer Grundlage und laufen auf eine Prüfung des Klebers auf Qualität und Quantität hinaus.

---

[1]) Dingler pol. Journal 111, 117.
[2]) Wagners Jahresbericht 1874. 649.
[3]) Zeitschrift für anal. Chemie.
[4]) Wagner's Handbuch der Technologie. Band 3, S. 71.
[5]) Dingl. pol. Journal 147, 452.

Würde es gelingen, die Ursachen der „Nicht-Backfähigkeit“ streng wissenschaftlich zu präcisiren, dann würde sich die Untersuchungsmethode voraussichtlich von selbst ergeben. So lange dies nicht der Fall ist, werden alle Versuche, eine Methode zur Prüfung der Backfähigkeit festzustellen, in gewisser Weise den Stempel der Empirie an der Stirne tragen, womit jedoch nicht ausgeschlossen ist, dass dahin zielende Bemühungen schliesslich gleichzeitig dazu führen können, die Ursachen der Backfähigkeit wissenschaftlich zu begründen.

Vor Allem ist es eine Arbeit von Halenke und Mösslinger, welche in den Correspondenzen der „freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie“ 1884 Nr. 1 mitgetheilt wurde und über die Frage der Backfähigkeit des Mehles Mittheilungen enthält.

Es heisst dort:

„Halenke und Mösslinger haben auf Grund mehrjähriger Erfahrung eingehender experimentaler Studien für die Prüfung des Mehles, besonders der Backfähigkeit, der Erkennung von aus ausgewachsenem Getreide hergestellten Mehle folgende beachtenswerthe Thatsachen und Methoden festgestellt.

Nicht das Verhalten des Klebers, sondern der übrigen Componenten des Mehles, speciell Stärke, während des Backprocesses, veranlassen die abnormen Erscheinungen beim Backen, die Unbrauchbarkeit vieler Mehlsorten zum Backen. Schlecht backende Weizenmehle zeigen z. B. vollkommen normale Beschaffenheit des Klebers in Qualität und Quantität.“

Es folgen dann einige Methoden für die Mehluntersuchung in dieser Richtung, die theils auf das Verhalten eines aus dem betreffenden Mehle hergestellten Teiges, theils auf dasjenige eines aus dem Mehl erzeugten Kleisters basirt sind.

Zum Schlusse ist folgende Untersuchungsmethode angegeben.

„Sehr interessant und beachtenswerth ist noch endlich folgende Prüfung des Mehles, welche uns gleichzeitig den Vorgang erklärt, der im Samenkorn, speciell beim sogenannten Auswachsen des Getreides stattfindet.“

„2 g Mehl werden mit 100 ccm Wasser und zwar unter allmähligem Zufügen des Letzteren in einer Porcellanschale fein zerrieben und hierauf in einen 250 ccm fassenden Kolben gespült, welcher in einem Wasserbade $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 60—70° stehen

bleibt und hierauf kurze Zeit bei 100° erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird mit Wasser bis auf 250 ccm verdünnt und filtrirt."

„Im Filtrate werden die Zuckermengen bestimmt und auf Maltose berechnet."

„Normales Mehl gibt trübe Flüssigkeiten, schwer filtrirbar, die viel unzersetzte Stärke enthalten; schlecht backendes Mehl liefert klare Filtrate, einen Rückstand, der aus Fett, Proteïnstoffen und Rohfaser besteht."

„In den Filtraten sind nach den Beobachtungen der Verfasser folgende Zuckermengen als Maltose berechnet vorhanden:

	Roggen	Weizen
Gutes Mehl	10—20 %	10—15 %
Schlechtes Mehl . . .	40—50 %	30—50 %."

„Ueber diese interessanten Fragen werden die Verfasser ausführlicher an einem anderen Orte berichten."

Die Methode beruht auf der durch Kjeldahl[1]) und Andere festgestellten Thatsache, dass die verzuckernde Kraft einer Diastase haltigen Flüssigkeit proportional dem Gehalt an Diastase zunimmt und zwar im einfachen geraden Verhältniss, so lange ein Reductionsvermögen von 30—45 % Maltose nicht überschritten wird, während darüber hinaus das Verhältniss der diastatischen Wirkung ein geringeres wird; oder auch darauf, dass die Stärke sich in einem durch Keimungsvorgänge oder durch ungeeignetes Lagern des Mehles herbeigeführten Zustande befindet, in welchem sie den Angriffen des diastatischen Enzyms leichter zugänglich ist, als in normalen Mehlen.

In beiden Fällen gründet sie sich mithin auf Messung der diastatischen Wirkung eines in Wasser suspendirten Mehles auf die darin enthaltene Stärke.

Bekanntlich kommen geringe Mengen von diastatischem Enzym in jedem normalen Getreide und Mehle vor; es wird also jedes gute Mehl, in obiger Weise behandelt, eine Fehling'sche Lösung in gewissem Grade reducirende Flüssigkeit liefern.

Beim Keimen des Getreides, resp. Auswachsen desselben tritt dann eine beträchtliche Zunahme des diastatischen Enzyms und eine

---

[1]) C. Lintner: Studien über Diastase Journal prakt. Chemie N. F. XXXIII. 379.

allmähliche Ueberführung der Stärke in den löslichen Zustand ein und ein aus solchem Getreide hergestelltes Mehl wird, wie oben behandelt, analog den von Kjeldahl gemachten Erfahrungen eine um so höhere Maltosemenge liefern, je mehr die Keimung bis zu einem gewissen Stadium vorgeschritten ist.

Um nun eine Grundlage für die Beurtheilung eines in dieser Richtung untersuchten Mehles zu bekommen, ist es mithin unerlässlich, zunächst Grenzzahlen für normale Mehle festzustellen.

Halenke und Mösslinger sind nun auf Grund ihrer Erfahrungen zu obigen Zahlen gelangt.

Die Halenke-Mösslinger'schen Methode und Resultate sind dann einer Prüfung durch Dr. Kaiser, Nürnberg, unterzogen und die diesbezüglichen Ergebnisse bereits in der folgenden No. II der Correspondenzen veröffentlicht worden.

Der fragliche Artikel hat folgenden Wortlaut:

„Gelegentlich einer gerichtlichen Untersuchung erhielt ich vor einiger Zeit acht Proben Roggenmehl zur Untersuchung auf Vorhandensein gesundheitsschädlicher Substanzen, sowie zur Prüfung auf ihre Backfähigkeit. Bei der Prüfung der Proben nach letzterer Richtung hin bestimmte ich auch die Zuckermengen (resp. Maltose), welche sich nach dem Verfahren von Halenke und Mösslinger (diese Correspondenzen No. I) ergaben."

„Gleichzeitig bestimmte ich auch die Säure der Proben (auf Milchsäure berechnet); zur Controle prüfte ich noch zwei Proben Roggenmehl, welche von hiesigen Bäckern bezogen waren und sich als gut backfähig erwiesen hatten."

„Die von mir erhaltenen Resultate waren folgende:

100 g Mehl (nicht getrocknet) gaben

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Maltose	34,1	38,2	33,7	29,8	34,6	34,9	34,6	41,3
Säure	0,42	0,42	0,42	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53.

Controlproben:

	I	II
Maltose	37,8	37,9
Säure	0,42	0,42.

Im Durchschnitt haben gegeben:

Schlecht backfähige Mehle	35,1	0,49
Gut „ „	37,9	0,42.“

„Die erhaltenen Zahlen für Maltose“, fährt Kaiser fort, „überschreiten die von Halenke und Mösslinger für gutes Roggenmehl angegebenen (10—20 %) beträchtlich, allerdings ohne die für schlechtes Mehl angegebenen zu erreichen, mit Ausnahme von Probe VIII. Sehr nahe stehende Zahlen zeigen jedoch auch die Controlproben I und II. Zu bemerken ist noch, dass die mikroskopische Prüfung der Mehlproben auf Vorhandensein anderer Mehle ausser Roggenmehl ein negatives Resultat lieferte.“

„Es gewinnt sonach den Anschein, als ob die Backfähigkeit des Mehles noch von anderen Factoren, ausser den von Halenke und Mösslinger vermutheten, abhänge und verdient der Gegenstand jedenfalls noch weitere Untersuchungen.“

Bei den Kaiser'schen Versuchen sind also für gut backfähige Mehle im Durchschnitt sogar fast 3 % Maltose mehr erhalten als für schlecht backfähige.

Diese verschiedenartigen Ergebnisse führen leicht zu der Vermuthung, dass entweder Kriterien für die Back- resp. Nichtbackfähigkeit einer Mehlsorte auf diesem Wege nicht zu erhalten sind, dass es also gleichgiltig für die Beurtheilung sei, ob viel oder wenig Maltose bei dem in Rede stehenden Maischprocesse resultire, oder dass die angewandte Methode Fehler in sich schliesse.

Zu letzterer Auffassung wird man besonders geführt bei Betrachtung der grossen Abweichungen der Maltosezahlen in normalen Mehlsorten bei den Versuchen von Kaiser gegenüber denjenigen von Halenke und Mösslinger.

Anknüpfend an die hier mitgetheilten Thatsachen waren die ersten Experimentalstudien dahin gerichtet, die Verhältnisse bezüglich des Zucker- und gleichzeitig des Säuregehaltes normaler Mehle zu studiren und wurden daher die im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuche angestellt.

I. Versuche über die Frage: Enthalten die Mehlsorten Zucker und freie Säure?

Die Frage: Ist in normalem Getreide Zucker vorhanden oder nicht? ist schon häufig Gegenstand chemischer Forschung gewesen.

So liegen darüber Angaben vor von Saussure, Peligot, Kroker, Mège-Mouries, Ritthausen, v. Bibra u. A., die sich theilweise widersprechen.

Poehl[1]) hat Getreidekörner, die vorher bei 90 ⁰ getrocknet waren, mit 95 % Weingeist zerrieben und in der alkoholischen Lösung keinen Zucker nachweisen können, wohl aber dann, wenn er lufttrockenes Getreide in dieser Weise behandelte. Er führt diesen Umstand darauf zurück, dass beim Zerdrücken die äusseren, vorzugsweise stickstoffhaltigen Schichten des Kornes, bei Gegenwart von Wasser, mit dem inneren stärkemehlhaltigen Kern in Berührung kommen.

Dieser Fall würde selbstredend beim Mehl immer stattfinden und nach Poehl's Erfahrungen würde daher ein Zuckergehalt des Mehles unter allen Umständen zu erwarten sein.

v. Asbòth[2]) ist auf Grund von vollständigen Analysen der Getreidearten zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese keinen Zucker enthalten.

In dem citirten Artikel findet sich u. A. die Angabe, dass auch von Oudemans[3]) die Anwesenheit von Zucker bestritten worden.

„Die Chemiker haben früher desswegen Zucker bestimmen können, weil sie das Mehl durch Wasser extrahirten, wodurch das Dextrin und wahrscheinlich auch die Stärke theilweise verzuckert wird.“

„Wenn man das Mehl mit absolutem Alkohol extrahirt und nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung den Rückstand in Wasser löst und dann mit concentrirter Essigsäure invertirt, so werden wir nur wenig Zucker (0,2 %) finden, und auch diese kleinen Mengen sind nicht ursprünglich in den Getreidearten, vielmehr wird von der durch den Alkohol aufgelösten geringen Menge

---

1) Dingl. pol. J. 144, 209.
2) Chemiker-Zeitung 1888. 2, 25.
3) Mulder, Chem. d. Bieres.

Dextrin durch die Essigsäure invertirt, sofern nämlich die wässerige Lösung des alkoholischen Extractes die alkalische Kupferlösung nur sehr wenig reducirt und diesen reducirenden Stoff hält Oudemans auch nicht für Zucker."

Wie unten angegeben werden wird, sind meine diesbezüglichen Versuche in ähnlicher Weise ausgeführt wie die Oudemans'schen, die mir erst nachträglich bekannt geworden sind und muss ich auf Grund jener den Ansichten Oudemans insofern beistimmen, dass die Reductionsfähigkeit der wässerigen Lösung des alkoholischen Extractes eine sehr geringe ist (in den von mir untersuchten Roggenmehlen etwa 0,2 % Maltose entsprechend, in Weizenmehlen bedeutend weniger). Ob dagegen dieser reducirende Körper kein Zucker ist, das würde noch der näheren Begründung bedürfen, und ist aus der mir vorliegenden Notiz in der Chemikerzeitung leider nicht zu ersehen, welche triftigen Anhaltspunkte Oudemans's Ansicht in dieser Beziehung zu Grunde liegen.

Nach später angeführten, von mir angestellten Versuchen, aus denen ersichtlich ist, dass schon bei niederen Temperaturen eine Maltosebildung im Mehl bei Gegenwart von Wasser stattfindet, halte ich es durchaus nicht für unwahrscheinlich, dass ein solcher Verzuckerungsvorgang auch in dem doch immer etwas wasserhaltigen Mehle, wenn auch dem geringen Wassergehalte entsprechend, bei Weitem nicht in dem Grade, wie bei den unten geschilderten Verzuckerungsversuchen bei 25 ^{0}, stattfindet.

So lange daher nicht unzweifelhaft erwiesen wird, dass es nicht Zucker ist, welcher die betreffende Reduction bewirkt, glaube ich mich eher den oben citirten Ausführungen von Poehl anschliessen zu müssen, wonach, angenommen, dass im Getreide kein Zucker vorhanden ist, im gewöhnlichen Mehle eine Bildung desselben stattfindet.

Alle die Methoden, die sich auf Extraction des zu untersuchenden Mehles mit Wasser gründen, sind dagegen entschieden zu verwerfen, da man sonst, wie aus den schon erwähnten Verzuckerungsversuchen folgt, leicht in die Lage kommen kann, mehrere Procente Zucker zu finden, wo nur 0,2 % od. dergl. vorhanden sind.

v. Asbòth hat folgende Versuche angestellt:

„I. 10 g Maismehl mit 50 ccm Wasser verkleistert und noch warm mit 200 ccm 80 % Alkohol gemischt.

Nach dem Abkühlen wurde filtrirt, das zur Trockne verdampfte Filtrat mit wenig Wasser extrahirt und die Lösung mit alkalischer Kupferlösung geprüft. Es fand nur geringe Reduction statt.

II ca. 15 g Maismehl wurden in der Kälte mit 200 ccm 80 % Alkohols extrahirt und das Extract nach dem Eindunsten in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung, welche direct nur sehr kleine Reduction gegeben hat, wurde mit Kalkwasser gemischt und aufgekocht.

Das überschüssige Kalkwasser und andere Verunreinigungen wurden mit Kohlensäure abgeschieden und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit starkem Weingeist (85 %) behandelt, wodurch ein Theil in blassgelbem Pulver zurückgeblieben ist, welches ich nach eingehender Untersuchung als Dextrin bezeichnen kann."

„Die alkoholische Lösung ist bräunlich und nach dem Eintrocknen lässt sie eine braune, zähe, gummiartige Substanz zurück, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus dieser wässerigen Lösung kann man sie mit Barytwasser und Alkohol wieder als Niederschlag abscheiden; die alkalische Kupferlösung reducirt dieselbe sehr wenig. Die gelbe wässerige Lösung wird mit einem Tropfen Jodlösung roth gefärbt und hieraus scheidet essigsaures Natron wenig Niederschlag ab. Also ist diese gummiartige Substanz wahrscheinlich Erythrodextrin. Ihre Lösung mit Salzsäure aufgekocht liefert eine hinreichende Menge Zucker."

„III. Aehnliche Versuche sind mit Weizen und Erbsen gemacht. Die Resultate sind mit denen der vorigen Versuche gleich; mit alkalischer Kupferlösung trat nur schwache Reduction ein."

Zum Schluss resümirt v. Asbòth folgendermassen:

„Obgleich bei meinen Untersuchungen überall schwache Reductionen vorgekommen sind, waren diese nicht abhängig von der zum Extrahiren verwendeten Quantität Substanz; ich habe immer nur Spuren von Kupferoxydul bekommen, ob ich nun 10 oder 100 g Substanz verwendet habe. Diese Wirkung hat also auf keinen Fall der Zucker verursacht, sondern wahrscheinlich das Dextrin, bezw. das Erythrodextrin, welche nach meiner eigenen Erfahrung die alkalische Kupferlösung nach längerem Kochen reduciren."

Verfasser stützt also sein Urtheil auf die Thatsache, dass keine bedeutendere Reduction stattfand, wenn 100, als wenn 10 g Substanz extrahirt wurden.

Wenn nun Dextrin, bezw. das Erythrodextrin die Veranlassung zur Reduction gab, so würde doch ebenfalls bei Anwendung von 100 g Substanz eine stärkere Reduction erzielt sein müssen, als bei Anwendung von 10 g. Im Uebrigen ist es sehr zu bedauern, dass die Grösse der reducirenden Wirkung der betreffenden Flüssigkeiten nicht quantitativ festgestellt wurde.

Die Methode, deren ich mich zur Feststellung der in verschiedenen Mehlsorten enthaltenen Zuckermengen und gleichzeitig Säuremengen bediente, war die folgende:

10 g Mehl wurden mit einer gleichen Menge gereinigten Sandes in der Reibschale innig gemischt und in einer Papierpatrone in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate etwa 12 Stunden mit absolutem Alkohol extrahirt.

Das Extract wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen und die wässrige, fast ganz klare und wasserhelle Lösung in einen 100 ccm Kolben filtrirt. (Das Filtrat zeigte, bei allen Proben mit Lacmuspapier geprüft, eine deutlich saure Reaction.) Nach dem Auswaschen des Filters mit heissem Wasser und Abkühlen des Filtrates wurde zur Marke eingestellt. In 50 ccm wurde nun in der im zweiten Theile dieser Arbeit ausführlich beschriebenen Weise der Zucker nach Allihn-Soxhlet aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfers bestimmt.

Die vier untersuchten Roggenmehle und acht untersuchten Weizenmehle gaben eine Reduction entsprechend folgenden Maltosemengen:

Roggenmehle

I	IV	II	A
0,176 %	0,221 %	0,177 %	0,176 %

Durchschnitt = 0,187 %.

Weizenmehle

I	II	III	V	F	D	E	C
0,088 %	0,035 %	0,053 %	0,044 %	0,106 %	0,088 %	0,079 %	0,035 %

Durchschnitt = 0,053 %.

Gleichzeitig wurde, wie schon angedeutet, die quantitative Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren damit verbunden, indem die anderen 50 ccm der oben erhaltenen wässrigen Lösung nach Zusatz von neutraler Lacmustinctur in der Siedhitze mit $\frac{1}{100}$ Barytlauge titrirt wurden.

Bei den ausserordentlich geringen Mengen von Säure waren ganz besondere Vorsichtsmassregeln erforderlich, wenn zuverlässige Resultate erhalten werden sollten.

Der Kohlensäuregehalt des kalten destillirten Wassers allein absorbirte mehr Lauge, als die zu bestimmende, aus 5 g Mehl resultirende Säure bei den meisten Untersuchungen, und wurde daher in folgender Weise verfahren.

Die 50 ccm der die Säure enthaltenden Flüssigkeit wurde mit einer abgemessenen Menge der äusserst empfindlichen Lacmustinctur versetzt, in einem Becherglase zum Kochen erhitzt. Gleichzeitig wurden 50 ccm destillirtes Wasser, mit der gleichen Menge der Lacmustinctur versetzt, ebenfalls zum Sieden erhitzt und beide so lange gekocht, bis in der Färbung des mit Lacmus versetzten destillirten Wassers keine Veränderung mehr stattfand. Darauf wurden beide Gläser vom Feuer entfernt und die säurehaltige Flüssigkeit mit $\frac{1}{100}$ Ba (ox) 2 titrirt, bis die gleiche Farbennüance erreicht war, wie in dem daneben gestellten zweiten Glase mit destillirtem Wasser. Nach dieser Methode gaben die Mehle an nicht flüchtigen Säuren (auf Milchsäure berechnet):

	No.	ccm $\frac{Ba(OH)_2}{100}$	% Milch-säure	
Roggen	I	2,4	0,043	
	II	1,6	0,029	
	IV	2,0	0,036	
	a	1,3	0,023	Durchschnitt 0,033 % S.
Weizen	I	0,7	0,013	
	II	0,4	0,007	
	III	0,4	0,007	
	F	1,2	0,022	
	D	0,6	0,011	
	E	0,2	0,004	
	C	0,3	0,005	
	V	1,3	0,023	Durchschnitt 0,011 %

Es haben mithin gegeben im Durchschnitt:

	% Maltose	% Milchsäure
Roggenmehl . . .	0,187	0,033
Weizenmehl . . .	0,053	0,011

Das Roggenmehl zeigte also einen fast dreifachen Gehalt an Zucker sowohl, wie an Säure, gegenüber dem des Weizenmehles.

Da bei dem obigen Verfahren die im Mehle enthaltenen flüchtigen Säuren natürlich nicht mitgefunden wurden, so wurden auch Versuche angestellt, um die Gesammtmenge der Säuren festzustellen und zwar in folgender Weise:

2 g Mehl wurden mit 100 ccm CO_2 freiem destillirten Wasser im Mörser zerrieben, dann in einen 250 ccm Kolben gebracht, mit CO_2 freiem Wasser zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt; darauf filtrirt und vom Filtrate 100 ccm mit $\frac{1}{100}$ Normal-Barytlauge unter Anwendung von Phenolphtalëin in der Kälte titrirt. Die verbrauchten ccm $\frac{1}{100}$ Lauge mit 0,1125 multiplicirt geben, ebenfalls auf Milchsäure berechnet, direct % Milchsäure auf 100 Mehl.

Hiernach wurde gefunden für

	ccm $\frac{1}{100}$ Lauge	% Milchsäure
Roggenmehl I	2,8	0,315
„ IV	1,1	0,124
Weizenmehl 0	0,4	0,045
„ III	0,4	0,045
„ II	0,5	0,056

Ein zweiter Versuch wurde in folgender Weise vorgenommen:

4 g von Roggenmehl I wurden mit der gleichen Menge Seesand gemischt, im Soxhlet'schen Extractionsapparat 4 Stunden mit absol. Alkohol extrahirt, das Extract nach dem Erkalten mit Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt, davon 50 ccm mit CO_2 freiem Wasser auf

250 ccm verdünnt und hievon 100 ccm titrirt, es wurden verbraucht = 2,8 ccm $\frac{1}{100}$ Lauge und zeigte hiernach das Mehl = 0,288 % Milchsäure gegen 0,326 % nach der ersten Methode. Diese Methoden haben jedoch den grossen Nachtheil, gefärbte Extracte zu liefern, in denen beim Titriren, noch ehe der Sättigungspunkt erreicht ist, Farbenreactionen eintreten, welche die Anwendung der verschiedensten Indicatoren sehr erschweren, während andrerseits die Tüpfelmethode wegen der geringen Säurenmengen und der so sehr verdünnten Lauge ein ausserordentlich geübtes Auge voraussetzt oder auch kaum brauchbar ist.

Bei der zweiten mit Alkoholextraction verbundenen Methode fällt neben der durch die beigemengten Extractivstoffe veranlassten Farbereaction noch der Umstand störend in's Gewicht, dass beim Verdünnen des alkoholischen Extractes mit Wasser eine emulsionsartige Ausscheidung von Fett stattfindet, welche die Beobachtung des Farbenumschlages des Indicators noch weiter erschwert.

Immerhin haben diese Versuche unzweifelhaft ergeben, dass auch der Gesammtsäuregehalt beim Roggenmehl ein beträchtlich grösserer ist, als beim Weizenmehl.

An diese Arbeiten schliessen sich Versuche an, um festzustellen, welche Säuren im freien Zustande vorhanden waren.

Etwa 0,5 k Roggenmehl wurden, mit grobem gereinigten Sande vermischt, der Extraction mit absol. Alkohol in einem dem Soxhlet'schen nachgebildeten Extractionsapparate mehrere Tage hindurch unterworfen.

Das erhaltene dunkelbraune Extract wurde in zwei Theile getheilt. Der eine Theil, welcher lediglich zur eventuellen Nachweisung von Milchsäure verwandt werden sollte, wurde im Wasserbade zur Syrupsconsistenz verdampft.

Versuche, die Milchsäure mit Aether auszuschütteln, führten zu keinem Resultate, da je nach der Behandlung entweder der ganze syrupartige Rückstand mit in die ätherische Lösung ging, oder, wenn dieser zurückblieb, auch die vorhandene Säure nicht in den Aether hinüberging. Auch ein Verdunsten des syrupartigen Rückstandes zur Trockne im Wasserbade, woraus dann mit heissem Wasser die Säure auszuziehen gewesen wäre (analog dem Verfahren bei der quantitativen Bestimmung der nicht flüchtigen Säuren) war nicht zu erreichen. Dagegen führte folgende Methode zum Ziele.

Der syrupartige Rückstand wurde in Aether gelöst und soviel Wasser hinzugefügt, dass eine dicke gelblichweisse Emulsion entstand. Diese wurde nun im kochenden Wasserbade mit sorgfältig gereinigter Thierkohle (Thierkohle, welche wiederholt mit verdünnter Salzsäure und dann mit erneuten Portionen destillirten Wassers so lange ausgekocht war, bis alle saure Reaction verschwunden und eine Probe der Kohle mit sehr verdünnter Essigsäure längere Zeit im kochenden Wasserbade erhitzt, an diese nur noch ganz geringe Spuren gelöster Stoffe abgab) etwa eine halbe Stunde erhitzt und filtrirt. Das Filtrat war fast ganz klar und wasserhell und reagirte stark sauer. Es wurde mit etwas frisch gefälltem bas. Zinkcarbonat versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis fast alle saure Reaction verschwunden war, hierauf wurde noch heiss filtrirt und das Filtrat auf einem Uhrglase im Wasserbade zur Trockne verdampft.

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte sich das Uhrglas mit wohlausgebildeten Krystallen von milchsaurem Zink dicht überzogen.

Beim Erwärmen des Zinksalzes mit etwas verdünnter Schwefelsäure trat sofort der charakteristische Milchsäuregeruch deutlich hervor. — Die zweite Portion des erhaltenen Extractes sollte zur Prüfung auf flüchtige Säuren verwandt werden.

Nach dem Uebersättigen mit Barytwasser wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat aus einem Kölbchen mit Aufsatz vorsichtig der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt, die Salzlösung concentrit und nach dem Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure wiederum destillirt.

Die übergehende Flüssigkeit reagirte sehr stark sauer und gab mit salpetersaurem Silber erwärmt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von reducirtem Silber. Auch wurde ein mit salpetersaurem Silber getränkter Papierstreif in den Dampf der siedenden Flüssigkeit gehalten, nach kurzer Zeit gebräunt, so dass die Gegenwart der Ameisensäure damit erwiesen war.

Leider war die Quantität der erhaltenen Säure zu gering, um noch Reactionen auf andere flüchtige Säuren damit vornehmen zu können.

II. Versuche über die Verzuckerung des Stärkemehls im Roggen- und Weizenmehle.

Die oben bereits erwähnten, von Halenke und Mösslinger, sowie von Kayser mitgetheilten Arbeiten gaben zunächst Veranlassung zur eingehenden Prüfung des Verzuckerungsvorganges, welcher mit Berücksichtigung der von diesen Forschern vorgeschlagenen und befolgten Methode zur Durchführung gelangte.

Es wurden zunächst Versuche mit ein und derselben Mehlsorte angestellt und hierbei in folgender Weise verfahren:

2 g Mehl wurden mit 100 ccm kaltem Wasser im Porcellanmörser fein zerrieben, dann in einen 250 ccm Kolben gefüllt und dieser nun in einem Wasserbade, welches mit einem genau functionirenden Thermostaten versehen war, auf eine ganz bestimmte Temperatur erhitzt.

Je nach der Art des Versuches wurden bis 9 in dieser Weise beschickte Kolben gleichzeitig in das Wasserbad eingehängt, worauf der Inhalt derselben bei einigem Umschwenken in etwa 5 Minuten die Temperatur des Wasserbades annahm.

Ausser einem im Wasserbade befindlichen Thermometer wurde noch ein solches in einen der eingehängten Kolben hineingestellt, um genau die Temperatur der darin befindlichen Flüssigkeit beobachten zu können.

Nach der Angabe des inneren Thermometers wurde der Thermoregulator eingestellt.

Um die in verschiedenen Zeitintervallen gebildeten Maltosemengen festzustellen, wurde nun der erste Kolben nach einer Stunde, der zweite nach zwei Stunden etc. dem Bade entnommen, sofort mit kaltem Wasser abgekühlt, auf 250 ccm aufgefüllt und umgehend filtrirt.

Vom Filtrate wurden 50 ccm herauspipettirt und in kochende Fehling'sche Lösung (25 ccm frisch bereitete Fehling'sche Lösung mit 25 ccm Wasser verdünnt) hineingebracht, 4 Minuten im lebhaften Kochen erhalten, sofort durch ein gewogenes Asbestfilter das ausgeschiedene Cu_2O abfiltrirt, nach dem Auswaschen in bekannter Weise in Cu übergeführt, als solches gewogen und nach dem von Soxhlet ermittelten Verhältnisse 113 Cu = 100 wasserfreier Maltose, die auf 100 Theile Mehl erhaltene Maltosemenge berechnet.

Sind die von Soxhlet für dieses Reductionsverhältniss ermittelten Cautelen auch nicht genau erfüllt, so können die kleinen dadurch entstandenen Fehler bei unseren Versuchen, bei denen es sich weniger um absolute, als um Vergleichszahlen handelt, wohl vernachlässigt werden.

Das Aufkochen der Versuchsflüssigkeiten am Schluss der Operation wurde fortgelassen, da es dürch Versuche erwiesen wurde, dass eine Nachwirkung der Diastase bei niederer Temperatur und schneller Arbeit ohne namenswerthen Einfluss sei.

So ergab ein Filtrat einer bei 60° 1½ Stunden erhitzten Verflüssigkeit sofort = 24,8% Maltose, nach zweistündigem Stehen = 25,4% desgl., ein anderes sofort = 29,8% Maltose, nach zweistündigem Stehen = 30,3% Maltose; ein Gleiches ergibt sich aus einem weiter unten angegebenen Versuche, der mit einem Mehle bei 25° durchgeführt wurde, eine Temperatur, die der gewöhnlichen Temperatur, bei der die Proben nach Vollendung der Maischoperation behandelt werden, wenigstens sehr angenähert ist.

Andrerseits hat aber ein Aufkochen den Nachtheil, verkleisterte, langsam filtrirende Flüssigkeiten zu liefern.

Zunächst wurde ein Roggenmehl Nr. I in Arbeit genommen und bei 64° behandelt; es lieferte folgendes Resultat:

Temperatur	Dauer der Erwärmung	Cu	% Maltose
64%	2 Stunden	0,091	20,2
„	6 „	0,096	21,2
„	7½ „	0,094	20,7

Es war also schon nach zwei Stunden das Maximum fast erreicht.

Dasselbe Mehl bei 60° behandelt ergab bei zwei Versuchen folgende Zahlen:

Roggenmehl Nr. I.

Temperatur	Dauer der Erwärmung	Versuch B		Versuch C	
	Stunden	Cu	% Maltose	Cu	% Maltose
60	2	0,1365	30,1	—	—
„	4	0,155	34,3	—	—
„	5	—	—	0,162	35,8
„	6	{ 0,170 0,171	37,6 37,8	0,168	37,1
„	8	0,1715	37,9	0,173	38,2
„	9	—	—	0,173	38,2

Es geht aus diesen beiden Versuchen hervor, dass bei Einhaltung gleicher Temperaturen annähernd gleiche Zahlen erhalten werden und die Methode in der angegebenen Weise durchgeführt, wohl geeignet ist, zuverlässige Resultate zu geben. Ausserdem ist daraus, wie auch aus den später folgenden Versuchen ersichtlich, dass die Verzuckerung bei 60° anfangs in rapider Weise vor sich geht, während bereits nach zwei Stunden eine bedeutende Verlangsamung eintritt; am besten ist der Verlauf der Verzuckerungsarbeit an den am Schlusse der Arbeit befindlichen graphischen Darstellungen zu verfolgen.

Vergleichen wir nun die bei 60° erhaltenen Resultate mit den bei 64° erhaltenen, so steht einem Maximum von 38% Maltose bei 60° ein solches von 21,2% bei 64° gegenüber; oder bei zweistündiger Verzuckerungsdauer (wie sie von Halenke und Mösslinger vorgeschrieben ist) sind bei 64° 20,2% Maltose, bei 60° 30,1% Maltose gebildet worden.

Noch bedeutender gestalten sich diese Differenzen, wenn bei 70° gearbeitet wird; so ergab unser Roggenmehl No. I diese Zahlen:

Temperatur	Versuchsdauer	Cu	% Maltose
70°	2 Stunden	0,0225	4,97
„	6 „	0,026	5,74
„	7½ „	0,025	5,58

Stellen wir die Ergebnisse der vier mit dem gleichen Mehl angestellten Versuche nebeneinander, so zeigt sich folgende Uebersicht:

% Maltose erhalten				
Versuchs-dauer	Versuch D	Versuch A	Versuch B	Versuch C
Stunden	Temperatur 70°	Temperatur 64°	Temperatur 60°	
2	4,97	20,2	30,1	—
4	—	—	34,3	—
5	—	—	—	35,8
6	5,74	21,2	{ 37,6 37,8	37,1
$7^1/_2$	5,58	20,7	—	—
8	—	—	37 9	38,2
9	—	—	—	38,2

Einem Maximum von 5,58 bei 70° und $7^1/_2$stündiger Verzuckerungsdauer steht ein solches von 20,7% bei 64° und von 38,2% bei 60° und achtstündiger Einwirkungsdauer gegenüber, oder beziehen wir unsere Ergebnisse auf die Halenke-Mösslinger'sche Methode, so haben wir nach zweistündiger Maischdauer erhalten:

bei 60° = 30,1 % Maltose
„ 64° = 20,2 % „ und
„ 70° = 4,97% „

Das gleiche Mehl wurde noch bei 50° behandelt, wobei sich folgendes Ergebniss herausstellte:

Temperatur	Versuchs-dauer	Cu	% Maltose
50°	2	0,028	6,19
„	5	0,040	9,83

es folgt hieraus, dass 60° für die Entwicklung der diastatischen Wirkung die bei Weitem günstigste Temperatur ist.

Bringen wir, wie schon gesagt, unsere obigen innerhalb 60—70 ^{0} erhaltenen Zahlen in Beziehung zu der Halenke-Mösslinger'schen Methode, so würde das vorliegende Mehl je nach dem beim Versuch die obere oder untere Grenze der vorgeschriebenen Temperaturen (60—70 ^{0}) eingehalten wäre, in einem Falle (bei 70 ^{0}) als ein Mehl von vorzüglicher Qualität zu betrachten gewesen sein, im anderen dagegen (60 ^{0}) als ein solches, welches sich der Kategorie „schlechtes Mehl" schon bedenklich nähert.

Aus den erhaltenen Resultaten geht also hervor, dass, wenn man durch diese Methode brauchbare Anhaltspunkte gewinnen will, vor allen Dingen die Temperaturen, bei denen die Operation ausgeführt werden soll, auf das Genaueste zu präcisiren sind; es muss die vorgeschriebene Temperatur möglichst auf 1 ^{0} eingehalten werden.

Auch ist es für die Zuverlässigkeit der Methode durchaus wünschenswerth, dass die Zeit der Verzuckerungsdauer genau festgesetzt werde; obgleich hier ein Spielraum, wie ihn H. und M. gestatten (1 $^{1}/_{2}$—2 Stunden), das Resultat bei Weitem nicht in dem Grade beeinflusst, als eine Abweichung in der Temperatur.

Zu gleichen Schlussfolgerungen werden wir geleitet bei Betrachtung folgender Resultate, die bei entsprechender Behandlung eines anderen Roggenmehles No. IV erhalten wurden.

Es wurde diese Versuchsreihe ausser auf 70, 64, 60 und 50 ^{0} auch noch auf 25 ^{0} ausgedehnt, wobei zu beachten ist, dass die ausserordentlich geringe Zunahme der Maltosemenge nach ein-, zwei- etc. stündiger Einwirkung bei 25 ^{0} einen ferneren Beweis liefert, dass die diastatische Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe ist, und, wie oben erwähnt, das Erhitzen der Versuchsflüssigkeiten zum Kochen am Ende der Maischoperation als überflüssig zu betrachten ist.

Roggenmehl No. IV zeigte folgende Verhältnisse:

Versuchs-dauer	% gebildete Maltose				
	25°	50°	60°	64°	70°
1 Stunden	2,4	4,2	17,7	15,9	4,6
2 „	2,7	5,7	—	16,6	4,6
$2^1/_2$ „	—	—	23,9	—	—
3 „	3,1	—	26,9	—	—
4 „	3,8	—	30,5	16,8	—
5 „	3,8	—	32,0	—	—
6 „	4,4	9,9	32,3	—	4,8
7 „	4,9	10,2	—	—	—
8 „	—	10,6	34,0	16,6	4,4
9 „	5,1	—	33,8	—	—
10 „	—	11,7	—	—	—

Auch diese Resultate sind unter No. IV am Schlusse der Arbeit graphisch dargestellt.

Wie bei Mehl No. I ergibt sich auch beim vorliegenden Mehl No. IV, dass 60° für die Verzuckerung die günstigste Temperatur ist (analog den für Malz schon längst festgestellten Thatsachen) und es ist mithin anzunehmen, dass Differenzen im Distasegehalt des zu untersuchenden Mehles bei dieser Temperatur am stärksten zum Ausdruck kommen.

Aus diesem Grunde hält Verfasser es für angezeigt, allen in dieser Weise anzustellenden Versuchen die Temperatur 60° C. zu Grunde zu legen.

Es wurde nun zunächst noch das Verhalten anderer normaler Mehle bei 60° C. geprüft.

So ergab:

Roggenmehl No. II.

Temperatur	Versuchs-dauer	Cu	% Maltose
60°	2	0,107	23,7
„	2½	0,123	27,2
„	4	0,137	30,0
„	5	0,147	32,5
„	6	0,152	33,6
„	9	0,167	36,9

Roggenmehl No. III.

Temperatur	Versuchs-dauer	Cu	% Maltose
60°	1	0,076	16,8
„	2	0,116	25,6
„	4	0,146	32,3
„	5	0,150	33,1
„	6	0,156	34,5
„	8	0,1675	37,0
„	9	0,1675	37,0
„	18	0,180	39,8

Inzwischen war an die hiesige kgl. Untersuchungsanstalt durch einen Mehlhändler ein Roggenmehl zur Untersuchung eingesandt, welches längere Zeit feucht gelagert war und sich bei der mikroskopischen Untersuchung mit Pilzfäden reichlich durchsetzt zeigte.

Dieses Mehl No. 5, welches jetzt wieder einen normalen Wassergehalt von 14,0% zeigte, wurde einem Verzuckerungsversuche bei 60° C. unterworfen und ergab Folgendes:

Temperatur	Versuchs-dauer	Cu	$^0/_0$ Maltose
60°	2 Stunden	0,170	37,6
„	6 „	0,200	44,2
„	7 „	0,206	45,5
„	8 „	0,210	46,4
„	10 „	0,210	46,4

Stellen wir zur besseren Uebersicht die Resultate sämmtlicher bei 60° C. ausgeführter Versuchsreihen nebeneinander.

Roggenmehl.

Versuchs-dauer	No. I	No. II	No. III	No. IV	No. V
1 Stunde	—	—	16,8	17 7	—
2 „	30,1	23,7	25,6	—	37,6
$2^1/_2$ „	—	27,2	—	23,9	—
3 „	—	—	—	26,9	—
4 „	34,3	30,0	32,3	30,5	—
5 „	—	32,5	33,1	32,0	—
6 „	37,7	33,6	34,6	32,3	44,2
7 „	—	—	—	—	45,5
8 „	37,9	—	37,0	34,0	46,4
9 „	—	36,9	37,0	33,8	—
10 „	—	—	—	—	46,4
18 „	—	—	39,8	—	—

Ergänzen wir die Angaben für die nicht festgestellten Zeitintervalle auf Grund unserer graphischen Darstellungen, so bekommen wir die folgende Uebersicht:

Roggenmehl.

Versuchs-dauer	No. I	No. II	No. III	No. IV	No. V
1 Stunde	19,0	13,0	16,8	17,7	—
2 „	30,1	23,0	25,6	22,0	37,6
3 „	32,4	28,4	29,0	26,9	39,0
4 „	34,3	30,3	32,3	30,5	41,0
5 „	36,0	32,5	33,5	32,0	42,5
6 „	37,7	33,6	34,6	32,6	44,2
7 „	37,8	34,6	35,8	33,5	45,5
8 „	37,9	35,6	37,0	34,0	46,4
9 „	37,9	36,9	37,3	33,8	46,4
10 „	—	—	37,5	—	46,4
18 „	—	—	39,8	—	—

Nehmen wir den Durchschnitt aus den vier normalen Mehlen, so bekommen wir:

Versuchs-dauer	% gebildete Maltose	Zunahme per Stunde
0 Stunden	0,2	—
1 „	16,6	16,4
2 „	25,2	8,6
3 „	29,2	4,0
4 „	31,8	2,6
5 „	33,5	1,7
6 „	34,6	1,1
7 „	35,4	0,8
8 „	36,1	0,7
9 „	36,5	0,4

Man sieht hier recht deutlich, wie schnell die Wirksamkeit der Diastase im Verlaufe der Verzuckerungsarbeit abnimmt; ganz aufgehoben ist dieselbe jedoch nach 9 Stunden noch nicht, dagegen wird sie darüber hinaus fortwährend an Kraft verlieren.

Es ergibt sich dies aus zwei Versuchen, die auf die Dauer von 18 Stunden ausgedehnt wurden.

So gab Roggenmehl III nach 18stündiger Behandlung bei 60° 39,8 % (cf. vorstehende Tabellen und die graphischen Darstellungen), während es bei neunstündiger Behandlung 37,0 % ergeben hatte.

Ein Weizenmehl No. I bei 60° behandelt gab:

Temperatur	Versuchsdauer	Cu	% Maltose
60°	7 Stunden	0,153	33,8
„	8 „	0,159	35,2
„	9 „	0,162	35,8
„	18 „	0,172	38,0

In gleicher Weise behandelt würden höchst wahrscheinlich auch die Roggenmehle I, II und IV nach 18 Stunden einen noch höheren Procentsatz an Maltose geliefert haben, und wenn daher die Mehle No. I und IV von 8 auf 9 Stunden an Maltose scheinbar nicht mehr zugenommen haben, so glaube ich dieses eher auf einen kleinen Fehler der Methode zurückführen zu müssen, da jede Differenz an Cu bei der Berechnung auf Procente Maltose ausserordentlich vergrössert wird und die Zunahme an Maltose per Stunde ja jedenfalls eine sehr geringe ist.

Ausserdem wurden vier Weizenmehle untersucht, die folgende Zahlen ergaben:

Versuchs-		% gebildete Maltose			
Temperatur	Dauer	No. II	No. III	No. IV	No. V
60°	1	—	—	—	19,7
"	2	—	—	—	26,7
"	3	—	—	—	—
"	4	—	—	—	30,0
"	5	—	—	—	—
"	6	13,9	11,9	—	34,0
"	7	—	—	18,8	—
"	8	—	—	21,2	—
"	9	17,0	17,9	21,7	—

No. 5 war aus diesjährigem Weizen auf einer Handmühle gemahlen und in entsprechender Weise von der Kleie gereinigt.

Nachdem so die einzuhaltenden Versuchsbedingungen und das Verhalten einer grösseren Anzahl normaler Mehlsorten festgestellt war, erübrigte es noch, in gleicher Weise Versuche mit Mehlen anzustellen, die aus ausgewachsenem Getreide hergestellt waren.

Um das geeignete Versuchsmaterial zu beschaffen, wurde in folgender Weise verfahren:

Einige Garben gut ausgereiften Roggens wurden in zwei Theile getheilt, der eine Theil wurde sofort ausgedroschen und vermahlen, lieferte mithin ein normales Mehl. Der andere Theil wurde vorläufig in den Aehren belassen und durch fortgesetztes Feuchthalten zum Auswachsen gebracht; nach einigen Tagen hatten sich 1—2 cm lange Wurzel und Graskeime entwickelt und wurde nun durch Trocknen in der Sonne der Keimungsprocess unterbrochen. Dieses ausgewachsene Getreide, nun ebenfalls gedroschen und gemahlen repräsentirte das anormale Versuchsobject.

Beide Mehlsorten wurden nun nach der bekannten Methode bei 60° C. behandelt und lieferten folgende Zahlen:

Roggenmehl No. VI.

Versuchs-		% gebildete Maltose	
Temperatur	Dauer	Normales Mehl	Ausgewachsenes Mehl
60°	1 Stunde	39,5	42,4
„	2 „	43,3	44,6
„	4 „	44,6	47,3
„	6 „	45,1	48,2

Der Säure- und Maltosegehalt nach der oben beschriebenen Extractionsmethode stellte sich folgendermassen:

	Normales Mehl	Ausgew. Mehl
% Maltose	0,318	1,09
% (Milch-)Säure . . .	0,038	0,112.

Genau in der gleichen Weise wurde eine Parthie Roggen behandelt, welcher auf einer anderen Feldmark gewachsen war, und gab derselbe folgendes Resultat:

Roggenmehl No. VII.

Versuchs-		% gebildete Maltose	
Temperatur	Dauer	Normales Mehl	Ausgewachsenes Mehl
60°	1 Stunde	39,8	46,4
„	2 „	41,9	48,2
„	4 „	46,4	50,4
„	6 „	47,7	51,3

	Normales Mehl	Ausgew. Mehl
% Maltose	0,194	0,512
% (Milch-)Säure . . .	0,045	0,059.

Ziehen wir nun zum Vergleich die nach sechsstündiger Versuchsdauer (nach welcher Zeit die Zuckerbildung fast als abgeschlossen betrachtet werden kann) erzielten Maltosezahlen heran, so hat gegeben:

Roggenmehl No. VI

normal	ausgewachsen
45,1 % Maltose	48,2 % Maltose

oder das aus ausgewachsenem Roggen hergestellte Mehl hat ein Mehr ergeben von 3,1 %.

Roggenmehl No. VII

gab

normal	ausgewachsen
47,7 % Maltose	51,3 % Maltose.

Das ausgewachsene Mehl (der nicht ganz correcte Ausdruck sei der Kürze wegen gestattet) gab mithin ein Plus von

3,6 % Maltose.

Stellen wir zum ferneren Vergleich die bei sechsstündiger Versuchsdauer und 60° C. erhaltenen Maltosezahlen sämmtlicher normaler und der beiden aus ausgewachsenem Getreide hergestellten Mehlsorten neben einander, so ergibt sich Folgendes:

Bei sechsstündigem Erwärmen auf 60° C. gaben % Maltose							
Normale Roggenmehlsorten						Ausgewachsene Roggenmehle	
No. I	No. II	No. III	No. IV	No. VI	No. VII	No. VI	No. VII
37,7	33,6	34,6	32,6	45,1	47,7	48,2	51,3

Die grösste Abweichung zwischen den normalen Mehlsorten zeigen No. IV mit 32,6 % gegenüber No. VII mit 47,7 %, also eine Differenz von 15,1 %, während die grösste Differenz zwischen normalen und ausgewachsenen, aus dem gleichen Getreide erzeugten Mehlen nur 3,6 % Maltose beträgt.

Auch die übrigen normalen Mehlsorten unter sich zeigen Schwankungen in den Maltosezahlen, welche die zwischen normalen und ausgewachsenen Mehlsorten stattfindende grösste Differenz von 3,6 % theilweise übersteigen.

Nehmen wir ferner an, dass die Mehlsorten No. I—IV nach dem Auswachsen ebenfalls nur 3,6 Procente Maltose mehr geliefert haben würden, als die normalen Producte, so ergeben sich für die ausgewachsenen Mehle I—IV Maltosezahlen, die immer noch um 3,8 %—11,5 % hinter den für die normalen Mehle No. VI und VII erhaltenen zurückbleiben.

Diese Vergleiche führen uns nothwendig zu der Schlussfolgerung, dass das Maltosebildungsvermögen verschiedener Mehlsorten keineswegs geeignet ist, Anhaltspunkte zu liefern für die Unterscheidung gut- und schlechtbackfähiger Mehlsorten resp. für die Aufstellung von Grenzzahlen. — Ein Gleiches ergibt sich für die Ermittlung des Säure- und Maltosegehaltes der verschiedenen Mehle. Die sechs in dieser Weise geprüften Roggenmehle ergaben durchschnittlich:

Maltose	Milchsäure
0,210	0,036

von den beiden aus ausgewachsenen Roggen hergestellten Mehlen gab das eine:

% Maltose	% Milchsäure
1,09	0,112

das andere No. VII:

% Maltose	% Milchsäure
0,512	0,059.

Das ausgewachsene Roggenmehl No. 6 zeigt zwar nicht unbeträchtlich höhere Zahlen als die sechs normalen Mehle im Durchschnitt ergeben, andererseits weicht aber das ebenfalls schlecht backfähige Mehl Nr. VII in dieser Beziehung nur so wenig von den normalen Mehlsorten ab, dass sich auch hieraus kein Schluss für die Brauchbarkeit oder Unbrauchbarkeit eines Mehles zum Backen herleiten lässt.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass mit den beiden aus ausgewachsenem Roggen hergestellten Mehlsorten Backversuche durch einen Bäcker angestellt wurden.

Der unter Zusatz von Sauerteig hergestellte Teig zeigte eine kräftige Gährung, ging jedoch sehr schlecht auf und floss, in den Ofen gebracht, vollständig auseinander, so dass ein Brod resultirte,

welches im Innern eine durchaus schmierige Beschaffenheit zeigte und das verwandte Mehl als entschieden „nicht backfähig“ charakterisirte.

Wie schon verschiedentlich erwähnt, sind die hauptsächlichsten Verzuckerungsversuche am Ende der Arbeit graphisch dargestellt worden. Die Zahl der Stunden, während welcher die Erwärmung der Proben stattfand, ist auf den Abscissen, die in der betreffenden Zeit erzeugten Procente Maltose sind als Ordinaten aufgetragen worden, während die neben den Curven stehenden Zahlen 25, 50, 60, 64, 70 die Temperaturen angeben, bei welchen der bezügliche Versuch durchgeführt wurde. Die jedesmal am Kopfe der graphischen Darstellungen befindlichen Bezeichnungen Roggenmehl No. I etc. sind gleichbedeutend mit den im Texte gewählten und bedürfen somit keiner weiteren Erklärung.

Ein Versuch wurde ausserdem noch angestellt, um den Einfluss eines Zusatzes von Ameisensäure auf den diastatischen Vorgang kennen zu lernen.

Ein Roggenmehl, welches nach obiger Methode bei 60° vier Stunden lang behandelt war, hatte eine Maltosebildung ergeben = 23%; von dem gleichen Mehl wurden nun je 2 g ebenfalls mit 100 ccm Wasser bei 60° wie oben behandelt, nur bekamen die verschiedenen Proben verschiedene Mengen von Ameisensäure zugesetzt. Die Proben gaben nach vierstündigem Erhitzen

Ameisensäure	% gebildete Maltose
0,047	1,8
0,070	1,8
0,140	2,2
0,210	2,9
0,281	4,6

Jedenfalls hat also in allen Fällen eine ganz bedeutende Schädigung der diastatischen Wirkung stattgefunden.

Die Zunahme der Reductionsfähigkeit mit der Zunahme der Ameisensäuremenge erklärt sich vielleicht durch eine Einwirkung der Ameisensäure auf das im Mehle vorhandene Dextrin, welches dadurch theilweise in Dextrose übergeführt ist.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Resultate gestatten Folgendes festzustellen:

1. Die freien Säuren des Mehles sind Milchsäure mit Spuren von Ameisensäure.
2. Der Gehalt der Mehle von normaler Backfähigkeit an freier (nicht flüchtiger) Säure, auf Michsäure berechnet, und an Zucker (reducirender Substanz) beträgt bei Weizenmehlen:

Säure (auf Milchsäure berechnet)	Maltose
0,004 — 0,023 %	0,035 — 0,106 %
im Durchschnitt	
0,011 %	0,053 %;

bei Roggenmehlen:

Säure	Maltose
0,023 — 0,045 %	0,176 — 0,318 %
im Durchschnitt	
0,036 %	0,210 %.

3. Der Gehalt der Mehle, aus ausgewachsenem Roggen hergestellt (mithin nicht backfähig), an freier (nicht flüchtiger) Säure und an Zucker beträgt:

Säure	Maltose
0,059 — 0,112 %	0,512 — 1,09 %

4. Die Versuche zum Zwecke der Prüfung der Mehle hinsichtlich ihrer durch die Diastase veranlassten Maltosebildungsfähigkeit werden im Interesse der Erreichung zuverlässiger Resultate in folgender Weise durchgeführt:

   2 g Mehl werden mit 100 ccm kaltem Wasser im Porzellanmörser fein zerrieben, dann in einem 250 ccm Kolben gefüllt und dieser nun in einem Wasserbade, welches mit einem genau functionirenden Thermostaten versehen ist, auf 60° C. erhitzt.

   Nach sechsstündigem Erwärmen wird der Kolben dem Bade entnommen, sofort mit kaltem Wasser abgekühlt, auf 260 ccm aufgefüllt, umgehend filtrirt, in 50 ccm des Filtrates die Maltose nach Allihn-Soxhlet bestimmt und auf 100 Theile Mehl berechnet.

5. Normale backfähige Roggenmehle liefern nach dieser Methode:

Maltose
32,6 resp. 45,1 — 47,7 %,

schlecht backfähige, aus ausgewachsenem Roggen hergestellte Mehle

Maltose
48,2 — 51,3 %.

Normale Weizenmehle liefern:

Maltose
11,9 — 34,0 %.

6. Die in Roggenmehlen enthaltenen Maltose- und Säuremengen fallen für normale Mehle gegenüber solchen, die aus ausgewachsenem Getreide hergestellt sind, so nahe zusammen, dass die Feststellung derselben Anhaltspunkte für die Beurtheilung eines Mehles bezüglich seiner Brauchbarkeit zum Backen nicht bietet.
7. Die bei dem oben beschriebenen Verzuckerungsprocess nach sechs Stunden bei 60° C. erzeugten Maltosemengen geben kein Mittel an die Hand, die Mehlsorten hinsichtlich ihrer Backfähigkeit mit Sicherheit zu charakterisiren, da einerseits die bei normalen Mehlen erhaltenen Maltosezahlen nur wenig niedriger sind, als diejenigen bei den Mehlen, welche aus dem gleichen Getreide nach dem Auswachsen erhalten wurden, andererseits aber höchst wahrscheinlich manche normale Mehlsorten sogar höhere Maltosezahlen liefern werden, als andere, die aus ausgerissenem Getreide hergestellt werden.

III. Versuche über das diastatische Enzym des Mehles.

Ein eingehenderes Studium des im Mehle enthaltenen diastatischen Enzyms war nach den erhaltenen Resultaten noch wünschenswerth, wesshalb Versuche zur Darstellung des diastatischen Fermentes aus dem Mehle angestellt wurden.

Zu diesem Zwecke wurde die von Lintner[1]) angewandte Methode zur Darstellung und Prüfung von Malzdiastase adoptirt.

---

[1]) Studien über Diastase, Lintner J. pr. Chem. N. F. XXXIII 378.

Etwa 0,5 k Roggenmehl wurden mit der dreifachen Menge 20% Alkohols etwa 30 Stunden digerirt und darauf durch ein grosses Faltenfilter filtrirt. Die Filtration ging ziemlich langsam von statten und dauerte etwa 5—6 Stunden.

Es resultirte ein Filtrat von dickflüssiger ölartiger Beschaffenheit und von hellgelber Farbe. Dasselbe wurde nun mit absol. Alkohol versetzt, worauf zuerst eine milchige Trübung und auf weiteren Zusatz eine flockige Ausscheidung einer weissen Substanz erfolgte. Dieselbe setzte sich ziemlich rasch zu Boden und bildete nach einiger Zeit eine zähe, in ihrer Consistenz geronnenem Blute ähnliche weisse Masse. Der darüberstehende, fast ganz klare Alkohol wurde abgegossen und der zähe Rückstand in einer Porzellanschaale mit absolutem Alkohol zerrieben, dann auf ein Filter gebracht und mit absolutem Alkohol einige Male ausgewaschen. Vom Filter wurde er in die Reibschale zurückgethan und mit Aether zerrieben, darauf auf einem Filter durch Absaugen mit der Wasser-Luftzunge vom Aether möglichst befreit und nun unter dem Exsiccator über Nacht getrocknet.

Am anderen Morgen bildete er ein vollkommen trockenes weisses Pulver.

Um diesen Niederschlag auf seine Wirksamkeit zu prüfen, wurde ebenfalls nach Lintner's Vorschrift in folgender Weise verfahren:

Zunächst handelte es sich darum, eine geeignete Versuchsflüssigkeit darzustellen; dieselbe wurde in folgender Weise bereitet: Etwa 200 g Prima Kartoffelstärke wurde mit einer 7,5%igen Salzsäure angerührt und damit sieben Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Nach Entfernung der überstehenden verdünnten Salzsäure wurde die Stärke durch Decantiren mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr reagirte. Die Stärke wurde nun auf einem Filter mit der Wasserluftpumpe abgesaugt und darauf an der Luft getrocknet.

Das erhaltene Präparat löste sich leicht in Wasser von 80° C. in grösserer Menge zu einer dünnflüssigen klaren Lösung, die Fehling'sche Lösung nur in sehr geringem Grade reducirte.

Nach einem weiter unten folgenden Versuche gab sie eine Ausscheidung von Cu_2O, entsprechend einem Gehalt von 1,3% Maltose.

Eine 2 % wässrige Lösung dieser Stärke bildete nun die Versuchsflüssigkeit.

Lintner setzt nun das Fermentativvermögen einer Diastase = 100, wenn von einer Lösung, die 0,1 g davon in 250 ccm Wasser gelöst enthält, 0,3 ccm ausreichend sind, in 10 ccm einer 2 %igen Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur und einer Stunde Einwirkungsdauer so viel Zucker zu produciren, um 5 ccm Fehling'sche Lösung zu reduciren. Die 0,3 ccm enthalten mithin 0,00012 g des diastasehaltigen Körpers.

Bei der nach Lintner'scher Vorschrift angestellten Prüfung zeigte es sich, dass etwa 0,5 ccm einer Lösung, bestehend aus 0,7 g des aus dem Mehle erhaltenen diastasehaltigen Körpers in 100 ccm Wasser, erforderlich waren, um 5 ccm Fehling'sche Lösung vollkommen zu reduciren; es lag mithin ein Präparat vor, welches die diastatischen Eigenschaften nur in sehr geringem Grade zeigte und sich bezüglich seiner Wirksamkeit zu der von Lintner aus Malz erhaltenen, durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol gereinigten Diastase, wie 1 : 29 verhält oder etwa 3,4 % des Wirkungswerthes der Malz-Diastase repräsentirt.

Ein gleichzeitig ausgeführter Versuch zeigte, dass die diastasehaltige Flüssigkeit selbst etwas reducirende Eigenschaft besass.

Der Versuch, die Substanz durch fractionirte Fällung von den ursprünglich mit gefällten Eiweisskörpern etc. zu reinigen, hatte einen negativen Erfolg, da bei Zusatz von wenig Alkohol zu der wässrigen Auflösung nur eine Trübung entstand, die sich selbst nach längerem Stehen nicht abschied oder klar filtrirte, während bei gesteigertem Alkoholzusatz, bis zu eben eintretender Flockenausscheidung, nach dem Absatzen eine fast klare Flüssigkeit resultirte, die aber selbst auf Zusatz grösserer Mengen von Alkohol keine Ausscheidung mehr zeigte. Dagegen ergab eine einmalige Vornahme dieser Operation ein Product, welches auf Fehling'sche Lösung nicht mehr einwirkte.

Mit diesem Präparat wurden nun die folgenden Versuche angestellt:

0,2 g des diastasehaltigen Körpers wurden in 100 ccm Wasser gelöst.

I. 50 ccm dieser Lösung wurden in einen 250 ccm Kolben gebracht und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Der Kolben

wurde zwei Stunden in einem Wasserbade bei 60° erhitzt, hierauf wurde abgekühlt, zur Marke eingestellt und in der oben beschriebenen Weise die etwa vorhandene reducirende Wirkung bestimmt.

Ausscheidung von Cu_2O fand nicht statt, die Gewichtzunahme des Asbestrohres war = 0.

II. 2 g der oben beschriebenen löslichen Stärke wurden in 100 ccm Wasser durch Erwärmen auf 80° C. gelöst, in einem 250 ccm Kolben zwei Stunden bei 60° erhitzt und, wie vorhin beschrieben, nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke etc. in 50 ccm der Zucker bestimmt. Es ergab sich eine Reductionswirkung = 0,006 Cu ≙ 1,3% Maltose.

III. 2 g löslicher Stärke wurden in 50 ccm heissem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen unter 60° mit 50 ccm der obigen Diastaselösung (enthaltend 0,1 g des festen Körpers) versetzt und zwei Stunden im Wasserbade auf 60° erwärmt, nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke ergaben 50 ccm der Flüssigkeit eine Reduction = 0,195 g Cu.

Zieht man hiervon die 0,006 g ab, welche die lösliche Stärke allein gibt, so bleibt für die Wirkung der Diastaselösung = 0,189 g = 41,8% Maltose über.

Fernere in dieser Weise ausgeführte Versuche ergaben bei einem Zusatz von

0,049 g des diastasehaltigen Körpers = 30,3% Maltose
0,077 g „ „ „ = 40,9% „

Unter etwas anderen Concentrationsbedingungen gaben Zusätze an Diastase von 0,025 g = 6,63% Maltose
0,0125 g = 2,43% „

es ist somit eine Zunahme der diastatischen Wirkung mit zunehmender Menge des angewandten Enzyms sehr deutlich zu constatiren, doch scheint dieselbe nach diesen Versuchen nicht direct proportional der Menge der Diastase, sondern bis zu einem gewissen Grade in höherem Massstabe zu erachten.

Versuche mit gewöhnlicher Kartoffelstärke angestellt, ergaben Folgendes:

Es wurden 2 g prima Kartoffelstärke mit 0,1 g des aus dem Roggenmehle erhaltenen diastasehaltigen Körpers und 100 g Wasser

unter häufigem Umschwenken zwei Stunden im Wasserbade auf 60 ⁰ erwärmt.

Wie bei den vorigen Versuchen wurde in 50 ccm der schliesslich resultirenden Flüssigkeit die reducirende Wirkung quantitativ bestimmt.

Sie ergab sich zu 0,004 Cu = 0,884 % Maltose, während die lösliche Stärke, in dieser Weise behandelt, gegeben hatte

= 41,8 % + 1,3 % = 43,1 % Maltose.

Eine gleiche Erfahrung haben O. Sullivan und Brown[1]) und Heron gemacht, als sie Malzextract auf unveränderte Stärke einwirken liessen.

Brown und Heron führen diesen Umstand darauf zurück, dass zwar die Granulose, nicht aber die äussere Hülle des Stärkekernes, die Cellulose, von der Diastase angegriffen werde.

Sie haben daher, um die Granulose bloszulegen, die Stärke mit scharfen Quarzsand oder zerstossenem Glas zerrieben und hierauf Malzextract einwirken lassen, worauf dann eine schnelle Veränderung der Stärke eingetreten ist.

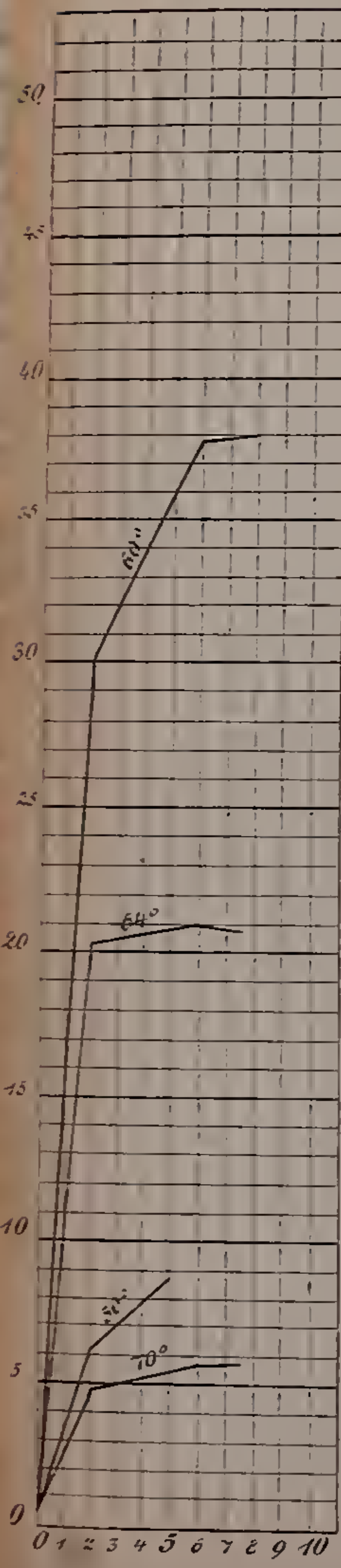
Den gleichen Versuch habe ich mit der beim obigen Versuch verwandten gewöhnlichen Kartoffelstärke angestellt und nach zweistündigem Erwärmen im Wasserbade etc. eine Ausscheidung = 0,005 Cu bekommen, also fast dasselbe wie bei unzerriebener Stärke. Eine mikroskopische Prüfung ergab indessen auch, dass durch das Verreiben der Stärke mit Glaspulver die Stärkekörnchen so gut wie gar nicht angegriffen waren.

Es führt dieser Umstand zu der Vermuthung, dass bei den oben beschriebenen Verzuckerungsversuchen vielleicht noch ein anderes Ferment auf die Stärke eingewirkt und diese in angreifbare Form übergeführt hat, ein Körper, der bei der Ausfällung der Mehldiastase mit Alkohol vielleicht in Lösung geblieben ist; oder dass durch die Behandlung mit Alkohol die normale Diastase verändert wurde und sie die Stärke löslich machende Eigenschaft verloren hat.

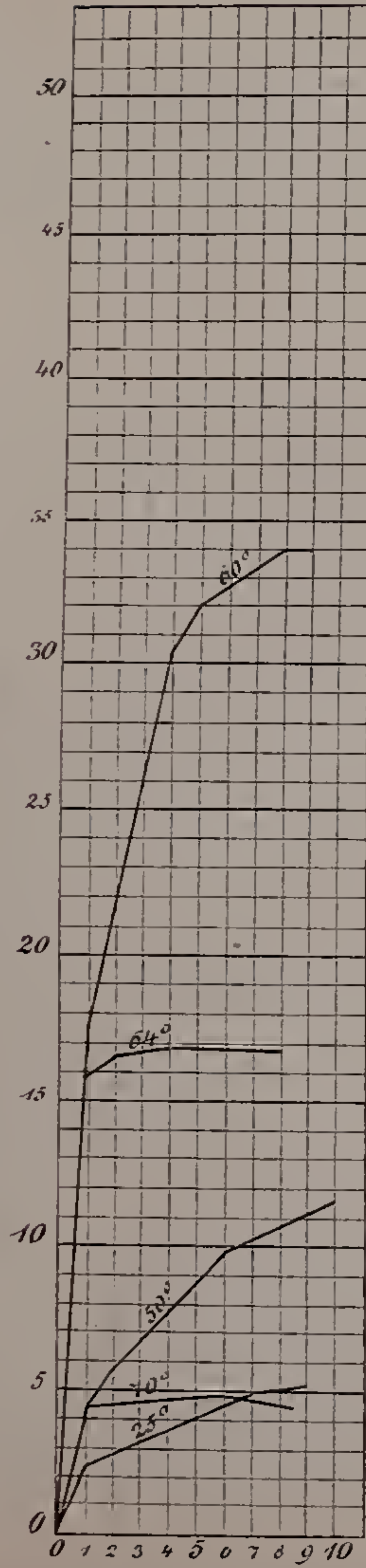
---

[1]) Beiträge zur Geschichte der Stärke etc. von Horace T. Brown und John Heron. Anal. Chem. u. Pharm. Bd. 199, 206.

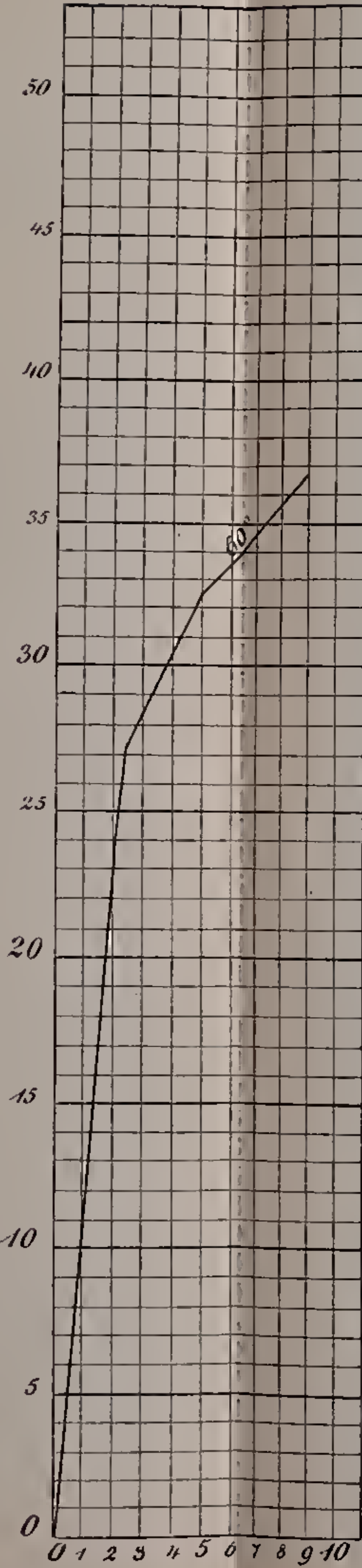
Roggenmehl No. I.



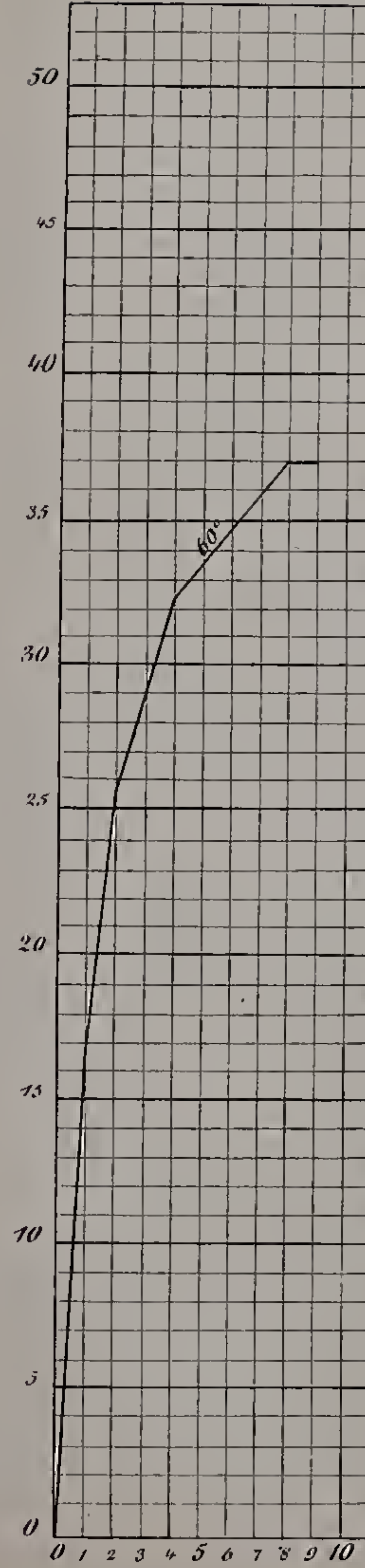
Roggenmehl No. IV.



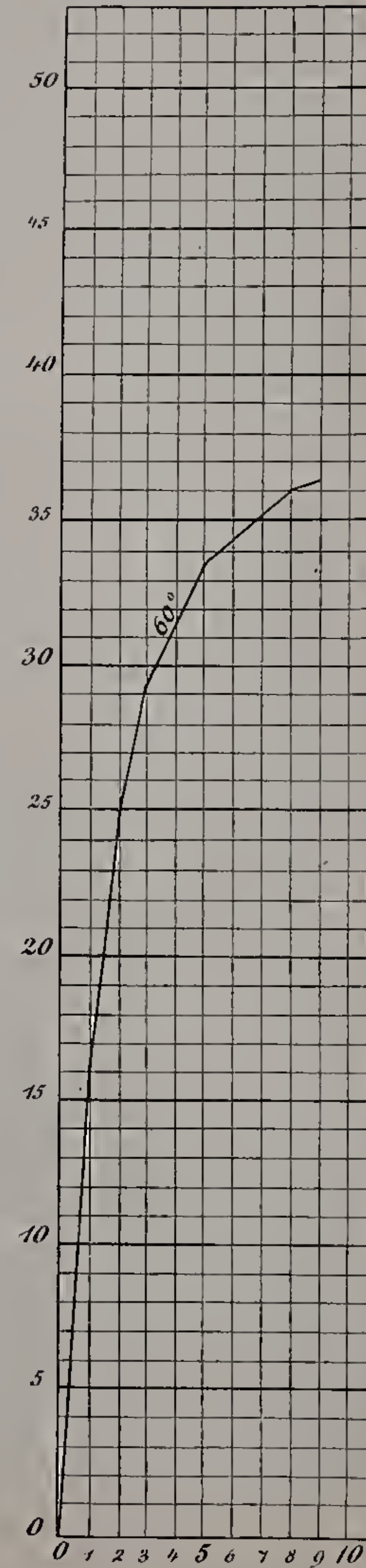
Roggenmehl No. II.



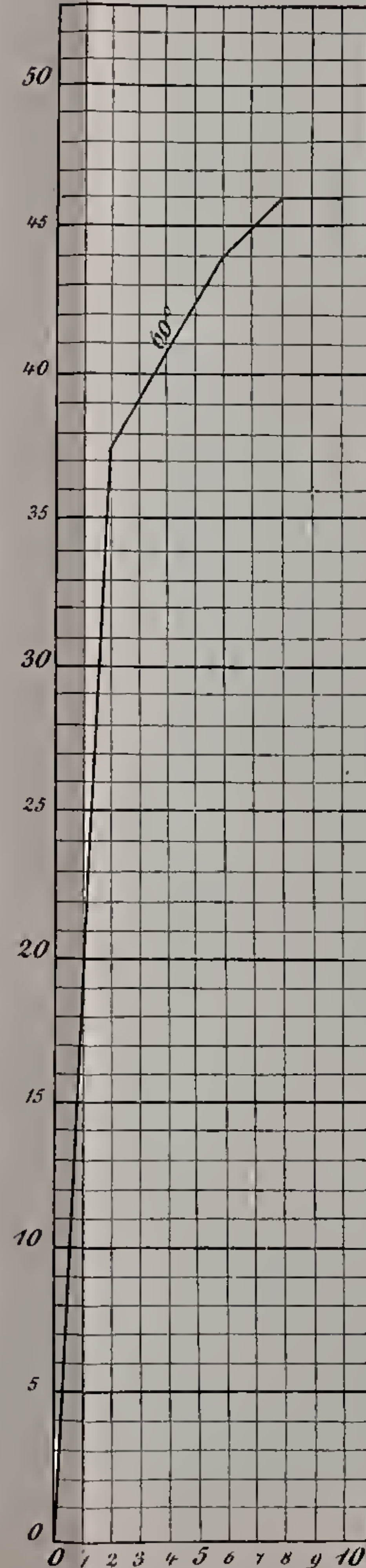
Roggenmehl No. III.



Normal-Curve.
Durchschnitt der Mehle I—IV.

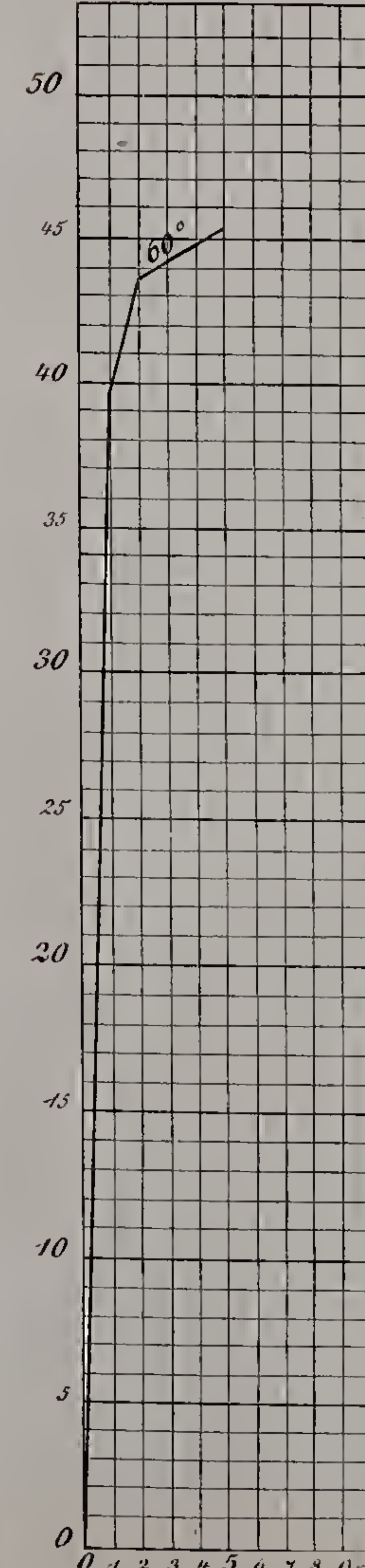


Roggenmehl No. V.
(Feucht gelagert.)

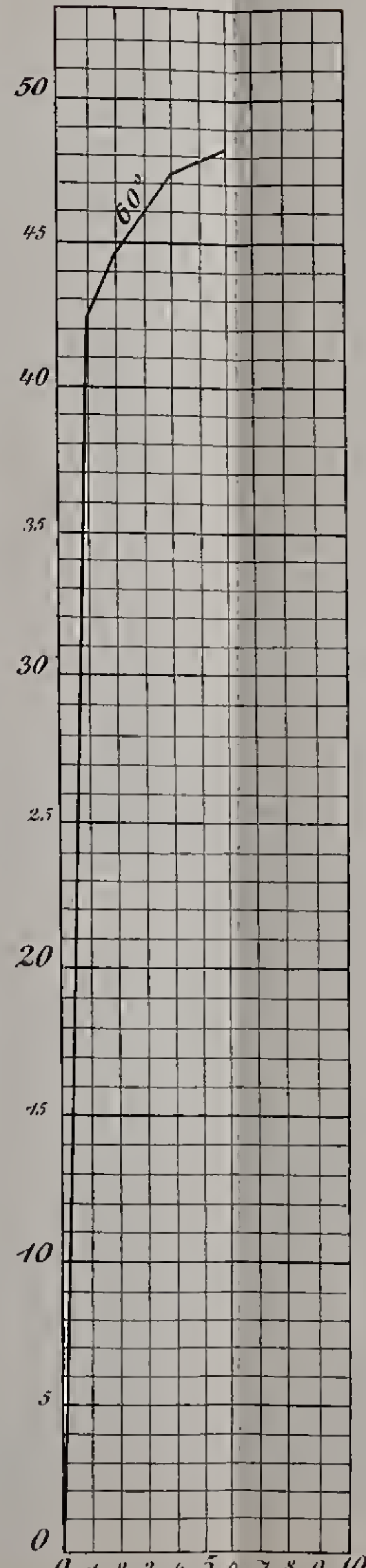


Roggenmehl No. VI.

Normal.

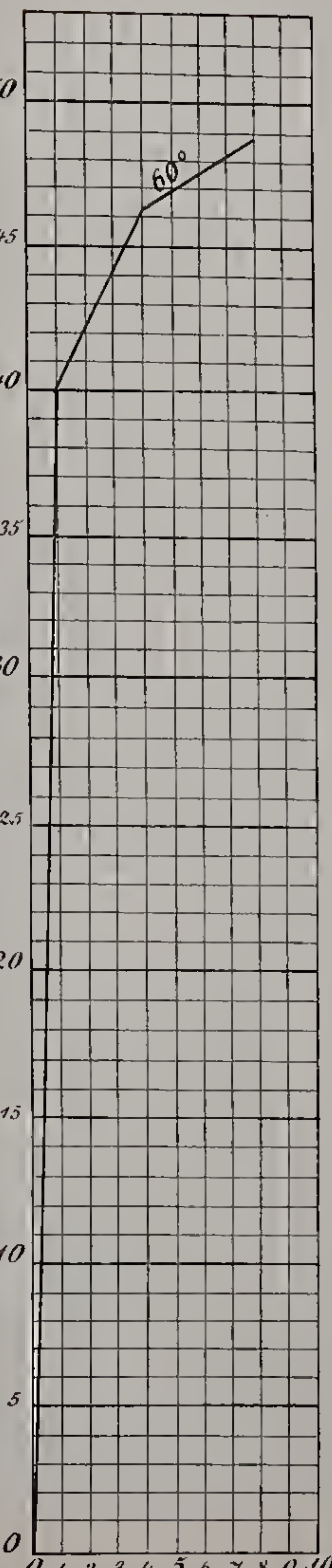


Ausgewachsen.

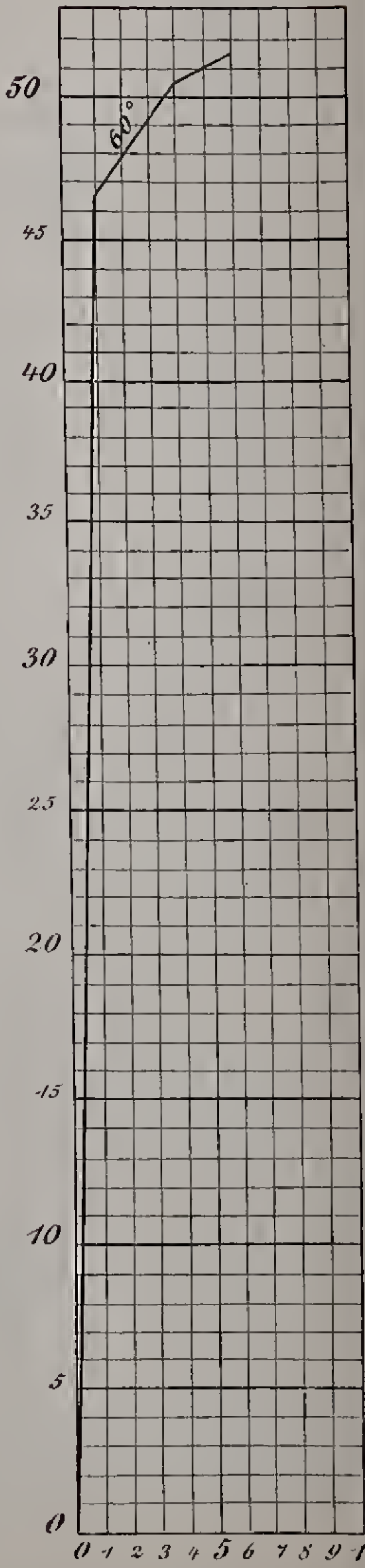


Roggenmehl No. VII.

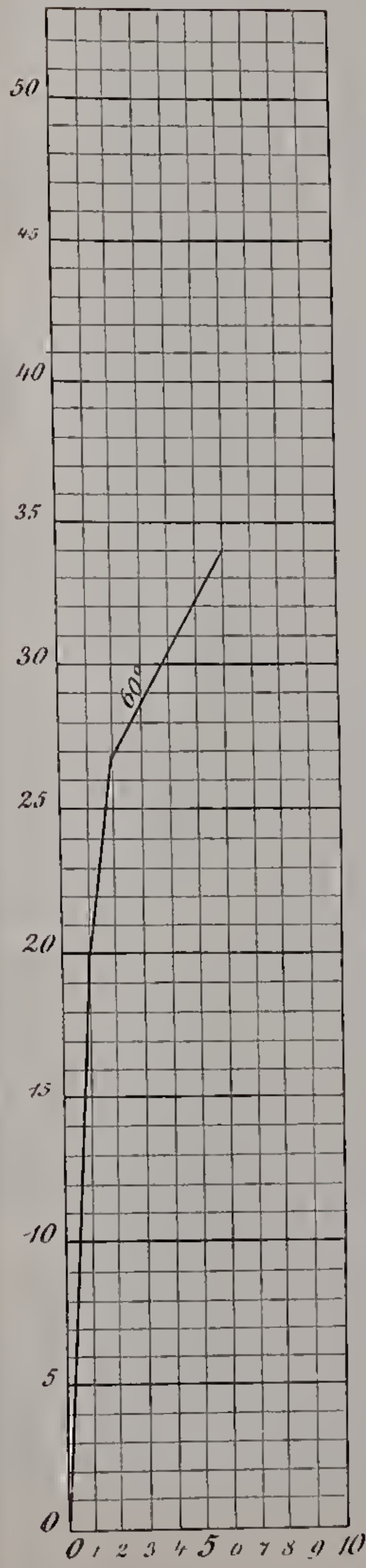
Normal.



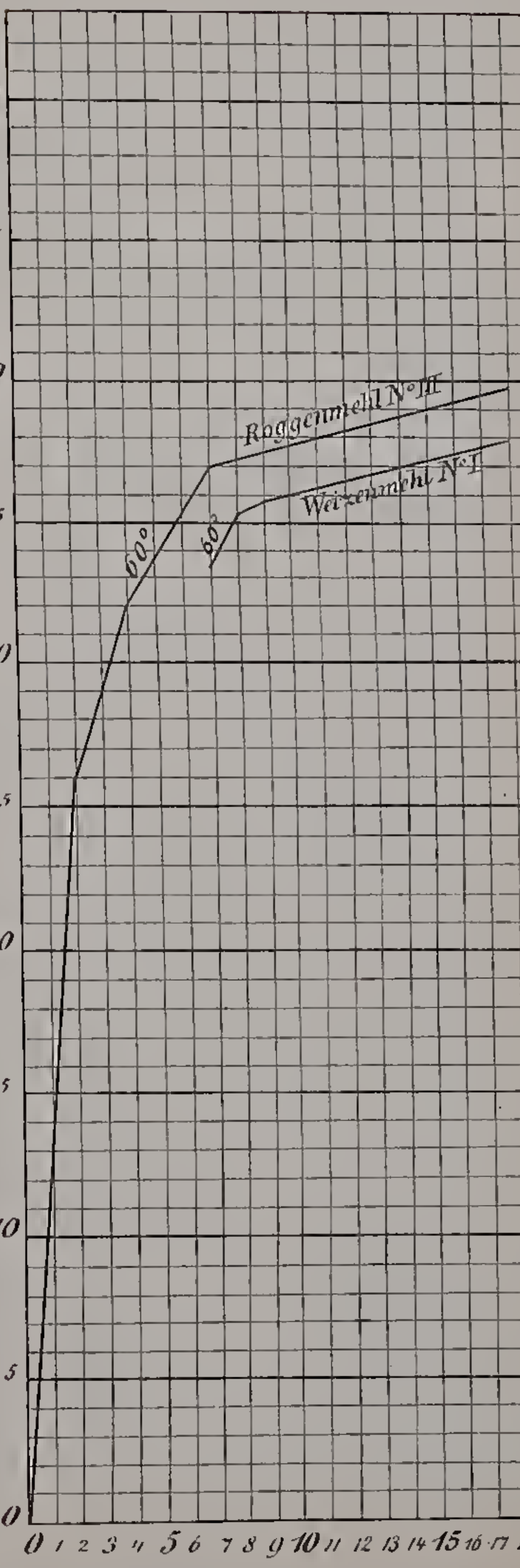
Ausgewachsen.



Weizenmehl No. V.



Roggenmehl No. III. Weizenmehl No. I.



Kritische Studien über die bisherigen Methoden zum Nachweise fremder Farbstoffe im Weine

von

Alfred Hasterlik.

Die Methoden zur Erkennung eines fremden färbenden Zusatzes im Weine sind im Laufe der Zeit zu einer stattlichen Litteratur angewachsen und man kann heute kaum ein chemisches Fachblatt in die Hand nehmen, ohne nicht eine neue Untersuchungsreaction mit dem sicheren Versprechen ihrer absoluten Untrüglichkeit aufzufinden.

Im Wesentlichen lassen sich die bisher vorgeschlagenen Methoden in zwei grosse gesonderte Hauptgruppen theilen

I. in die der chemischen Reactionen, der bei weitem älteren und

II. die der optischen Prüfung, welche zuerst von Professor Herrmann Vogel in seinem Werke: „Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe“ Nördlingen 1877 näher erläutert und zusammengestellt wurden.

All' die bisher angegebenen Methoden auf ihren Werth zu prüfen, die Mängel einzelner, die Brauchbarkeitsgrenzen anderer zu bestimmen, soll die Aufgabe dieser Arbeit sein, zu welcher Herr Prof. Dr. Hilger mich anregte und sowohl durch seine reichen Erfahrungen als auch durch Beschaffung garantirt reinen Materiales mich in gütigster Weise unterstützte.

Im umgekehrten Verhältnisse zu der Anzahl der in der Litteratur angegebenen Prüfungsmethoden auf Farbstofffälschung und der hiedurch geschöpften Kenntnisse über diesen Gegenstand stehen die Arbeiten und unser Wissen über den Rothweinfarbstoff selbst und über das Wesen jener vegetabilischen Farbstoffe, welche zur Rothweinfärbung dienen und ist es ohne Zweifel diesem Umstande zuzuschreiben, dass die Erkennung der Pflanzenfarben im Weine, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit echten Rothweinfarbstoffes bislang wenig befriedigende Resultate geliefert hat.

Nach G. J. Mulder[1]) ist der Rothweinfarbstoff kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge eines blauen Farbstoffes des Oenocyanins oder Oenolins mit einem Zersetzungsproduct der Gerbsäure.

E. J. Maumené[2]) gab an, dass sich der Farbstoff der schwarzen Trauben und des Rothweines in diesen 8 bis 12 Tage vor vollständiger Reife jedoch ohne Färbung befände und demnach Anfangs farblos, später wie alle vegetabilischen Farben durch eine einfache Oxydation blauschwarz werde. Er illustrirt seine Anschauung durch einen sehr interessanten Versuch.

A. Gautier[3]) hat aus den Trauben und dem Weine von Carignane den Farbstoff als violettrothes Pulver abgeschieden, welches fast unlöslich in Wasser und Aether sich in Alkohol mit prächtig karminrother Farbe löste. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$. Der Farbstoff eines früher untersuchten Weines (Gamay) entsprach der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$, der eines anderen (Grenache) der Formel $C_{23}H_{22}O_{10}$. Ausserdem hat Gautier aus dem oben erwähnten Carignanewein ein indigoblaues Pulver abgeschieden von der Formel $C_{63}H_{60}FeN_2O_{30}$ und das von Mulder benannte Oenocyanin als das Eisensalz der rothfärbenden Substanz im Weine angesprochen.

E. Ducleaux[4]) nimmt einen von ihm entdeckten farblosen, gallertartigen Körper, der sich durch Oaufnahme roth färbe, als das färbende Princip im Rothweine an.

Erdmann[5]) beobachtet, dass der natürliche Weinfarbstoff sich durch Salzsäure in zwei Farbstoffe spalten lasse, einen in Amylalkohol löslichen, durch Ammoniak grün gefärbten, einen in Amylalkohol unlöslichen durch Ammoniak indigogefärbten. Dieser letztere findet sich nur in jüngeren Weinen.

Andrée[6]) hat den Weinfarbstoff ebenfalls untersucht und gefunden, dass die Trauben stets ein und denselben durch die

---

[1]) Chemie des Weines. 1856. p. 223.
[2]) Archiv der Pharm. XXI. p. 455.
[3]) Comptes rendus. Tome 86. p. 1507.
[4]) Borgmann: Analyse des Weines. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. 1884.
[5]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin. 11. p. 1870.
[6]) Archiv der Pharm. 217. p. 261.

Gährung unveränderlichen blauen Farbstoff enthalten. Die Verschiedenheit der Reactionen, welche die Farbstoffe verschiedener Rothweine zeigen, hängt nicht vom Farbstoff selbst, sondern von den übrigen in den Weinen enthaltenen Stoffen her. Andrée[1]) zeigte ferner, dass der Weinfarbstoff und der der Heidelbeere (Vaccin. Myrtill) identisch seien, was Gänge durch eigene unabhängige Forschungen bestätigt.

Nessler[2]) findet ebenfalls, dass sowohl die Farbenwandlungen bei Zusatz mancher Reagentien zum Wein als auch die raschere oder langsamere Oxydation des Farbstoffes mittels Salpetersäure, welche Erscheinung Z. Fanttogini[3]) und G. Cottini zur Unterscheidung des echten von gefälschtem Rothwein benutzen wollten, nicht durch die Verschiedenheit des Farbstoffes, sondern lediglich durch das Vorhandensein von mehr oder weniger zersetzten Farbstoffes bedingt sei.

Auch M. A. Glénard[4]) hat den Farbstoff des Weines studirt und ihm den Namen Oenolin beigelegt.

Noch mangelhafter sind unsere Kenntnisse hinsichtlich derjenigen Pflanzenfarben, welche zur Weinfärbung verwendet werden. Ihre Isolirung und Reindarstellung ist bis jetzt nicht gelungen und kennen wir nur Einiges hinsichtlich des Verhaltens dieser Farbstoffe gegen eine Anzahl von Reagentien.

So hat Ducleaux[5]) den Farbstoff der Malvenblüthe, der Kermesbeere und auch der Cochenille gegenüber dem Weinfarbstoff verglichen, andere Forscher das Verhalten gegen Thonerde, basisches und neutrales essigsaures Blei, kohlensaures Natron beobachtet und aus dem verschiedenen Verhalten dieser gegenüber reinem Weinfarbstoff Schlüsse für dessen Reinheit zu ziehen versucht.

A. Hilger[6]) hat den Farbstoff von Kermesbeeren (Phytolacca decandra) und von Beta. vulg. var. rubra in möglichst reinem Zustande isolirt und gefunden, dass derselbe bei Behandlung mit

---

[1]) Archiv der Pharm. 1880. 216. p. 90.
[2]) Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines. Stuttgart 1885.
[3]) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin III. p. 914.
[4]) Annales de Ch. et de Ph. 3. Serie. Tome LIV. p. 360.
[5]) Zeitschrift für anal. Chemie. 13 464.
[6]) Separatabdruck aus: Die landw. Versuchsstationen. 1878. p. 457.

absolutem Alkohol in einen löslichen und unlöslichen Antheil zerlegbar sei, ferner hat der genannte Verfasser[1]) das Verhalten dieser Farbstoffe, so wie desjenigen der Malve und Heidelbeere gegen Ammoniak, concentrirtes Aetzkali, Kupfersulfat und naszinirenden Wasserstoff beobachtet.

Nicomēde[2]) hat Beeren und Wurzeln von Phytol. decandra untersucht und schreibt diesen toxische Wirkungen zu, er berichtet über tödtlich verlaufende Vergiftungsfälle, welche die Anwendung dieses Färbemittels keineswegs als eine harmlose erscheinen lassen.

An diese wenigen Angaben über die Charakteristik der Pflanzenfarbstoffe möge sich eine kurze Uebersicht über die Gesammtliteratur auf dem Gebiete der Erkennung der Echtheit des Weinfarbstoffes, sowie des Nachweises der fremden Farbstoffe reihen.

Blume[3]) empfiehlt in den zu prüfenden Wein ein Stückchen Brodkrume oder einen vorher gut ausgewaschenen Schwamm einzutauchen und diesen sich mit dem Rothweine vollsaugen zu lassen. Bringt man nun Brodkrume oder Schwamm in einen mit Wasser gefüllten Teller, so wird sich das Wasser sofort, wenn der Wein ein künstlich gefärbter war, röthlich violett färben. Echte Weine färben das Wasser erst nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde.

Dieses Verfahren wurde von R. Böttger[4]) als nicht zutreffend befunden, er glaubte daher folgendes als höchst probat empfehlen zu können: Kleine haselnussgrosse Stückchen weisser Badeschwämme werden mittelst Salzsäure von den eingemengten Kalktheilchen befreit und sorgfältig gewaschen. So präparirte, getrocknete, mit dem zu prüfenden Weine getränkte Schwämme zeigen nach öfterem Auswaschen mit gewöhnlichem Brunnenwasser und Ausdrücken zwischen Fliesspapier, wenn der Wein ein natürlicher war, sich nicht oder fast gar nicht gefärbt, während ein mit Malvenblüthen oder Heidelbeeren gefärbter stets auffallend bläulichgrau bis schieferfarben färbt. Böttger folgert daraus, dass das Spongin mit dem Farbstoff des natürlichen Rothweines keine Verbindung eingeht, während der

---

[1]) Archiv der Pharm. IX. p. 484.

[2]) L'Orosi 1887. Marro p. 1877 und Archiv der Pharm. XXV, p. 552.

[3]) Dingler's polyt. Journal. Bd. 170. p. 155.

[4]) Journal für praktische Chemie. Bd. 91. (4) p. 246.

Farbstoff von Malvenblüthen und Heidelbeeren in Folge des benutzten kalkhaltigen Quellwassers jene bläulichgraue Farbennüance hervorbringt.

A. Dupré[1]) benützt Gelatinewürfel, welche er 24—48 Stunden in dem zu prüfenden Weine liegen lässt. Die gewaschenen Würfel werden hierauf in Schnitte geschnitten und diese auf einer Glasplatte oder auf weissem Papier auf ihre Färbung untersucht. Fremde Farbstoffe dringen meist mehr oder minder tief in die Gallerte ein und zeigen sich dort in den ihnen eigenthümlichen Farbennüancen. Langsam in die Gallerte dringen ein: der Farbstoff reinen Weines und der der Rhathaniawurzel. Rosanilin, Cochenillefarbstoff, Campecheholz, Fernambuc, Indigo, Lackmus, Rothkohl, rothe Rüben, Malva silvestris, Althaea officinalis dringen dagegen schnell ein. Später hat auch Dupré[2]) auf den Unterschied zwischen dem Verhalten des Heidelbeerfarbstoffes gegenüber reinem Weinfarbstoff bei der Dialyse aufmerksam gemacht.

E. Jaquemin[3]) hat gefunden, dass sich Anilinfarben und die Farbstoffe der Orseille, Malve etc. direct auf Nitrocellulose ausfärben und dass sich die Anilinfarben, namentlich gilt dies für Fuchsin, in ihrem Verhalten gegen Ammoniak wesentlich von den Pflanzenfarben unterscheiden. Bei reinem Weine erscheint die Schiessbaumwolle farblos.

Fantoggini und Cottini glaubten in dem Verhalten gegen HNO_3 ein Unterscheidungsmerkmal gefunden zu haben, doch zeigte später Sestini,[4]) dass das Verhalten keineswegs in allen Fällen zutreffend sei.

Sulzer[5]) empfiehlt wiederum die Anwendung von concentrirter HNO_3 zur Unterscheidung von ungefärbtem und künstlich gefärbtem Rothwein.

Facon[6]) hat angegeben, dass reiner Rothwein beim Versetzen mit seinem gleichen Gewichte grob gepulverten Braunsteins und fleissigem Umrühren in einer Viertelstunde entfärbt werde, künstlich gefärbter dagegen mehr oder weniger roth erscheine.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1879. p. 496.
[2]) ibid. 1882. p. 430.
[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1880. p. 225.
[4]) Landwirthschaftl. Versuchsstationen. 15. p. 9.
[5]) Schweizer Wochenschrift für Pharm. 1876. p. 160.
[6]) Zeitschrift für analyt. Chemie. VII. p. 121.

Dasselbe Verfahren wendet P. Pastorovich[1]) zum Nachweis der Beerenfarbstoffe und der Cochenille an.

Pizzi[2]) erweitert diese Methode auch für die Auffindung von Campecheholz, indem er den mit Braunstein geschüttelten Wein filtrirt zu dem Filtrate Zn + HCl bringt. Hiedurch wird Hämatoxilin zurückgebildet, welches durch eine neutrale Lösung von Ferrosulfat sich violett färbt.

G. C. Wittstein hat die Facon'schen Angaben, die von einer Commission von Sachverständigen als vollkommen begründet bezeichnet worden waren, einer Prüfung unterzogen und gefunden, dass das Verfahren keineswegs zuverlässige Resultate liefere.

C. Jegel bringt zum Rothwein Zinkpulver, schüttelt und erwärmt, wenn es sich um intensiv gefärbte Rothweine handelt. Aus der bräunlichen Flüssigkeit scheidet sich an der Luft ein tiefvioletter Niederschlag ab, der in Säuren mit rother Farbe löslich ist, ein gleiches Verhalten zeigt nur Heidelbeersaft.

Nach R. Böttger[3]) lässt sich der Farbstoff der schwarzen Malve auf folgende Weise im Rothwein erkennen: Man mischt 10 ccm Rothwein mit 90 ccm destillirten Wassers, nimmt von diesem Gemische 30 ccm und setzt 10 ccm einer conc. $CuSO_4$lösung zu. Ist der Wein echt, so wird er sofort entfärbt, ist er dagegen mit schwarzer Malve gefärbt, so entsteht eine prachtvolle violette Flüssigkeit.

Eugen Dietrich[4]) verwendet das gleiche Reagens für die Prüfung französischer Weine auf ihre Farbenechtheit. Die Lösung von $CuSO_4$ im Verhältnisse von 1 : 10 zu einer mit der zwanzigfachen Wassermenge verdünnten Weinmenge gebracht, ruft veilchenblaue Färbung und eine Trübung hervor, wenn der Wein gefärbt war und ein Verschwinden oder fast gänzliches Verschwinden ohne Trübung, wenn der Wein echt war. In der Originalarbeit[5]) fehlt merkwürdigerweise die Angabe, womit der Wein gefärbt war.

Nach K. Calmberg[6]) ist das Verhalten echter Rothweinfarbe gegenüber $CuSO_4$ dasselbe wie der Malvenfarbe.

---

1) Berichte d. deutschen chem. Gesellsch. Berlin 15. p. 808.
2) Ebenda 14. p. 1217.
3) Zeitschrift für analyt. Chemie. 15. p. 107.
4) Zeitschrift für analyt. Chemie. 14. p. 99.
5) Archiv der Pharm. (3 R.) 5. p. 463.
6) Archiv der Pharm. 211. p. 47.

Stein[1]) kommt bei einem Rothwein, der nur 20 % Malvenfarbstoff enthält, zu dem gleichen Resultat wie Calmberg.

Eugen Dietrich[2]) empfiehlt mit essigsaurem Bleioxyd, Barytwasser getränkte Filtrirpapiere zur Weinprüfung zu verwenden. Echter Wein lasse die Papiere farblos, gefärbter Wein erzeuge darauf violette bis blaue Flecke.

A. Hilger[3]) hat das Verhalten reinen Weines und der Pflanzenfarben gegenüber kohlensaurem Kalk und Aetzkalk geprüft und findet in den Farbenwandlungen, ihrer raschen oder weniger raschen Aufeinanderfolge ein Unterscheidungsmerkmal im Vergleiche mit dem schiefergrauen Ton, den diese, in Pulverform angewendeten Reagentien in reinem Wein hervorrufen.

Das gleiche Reagens empfiehlt auch Nessler, doch wurden diese Reactionen später von ihm selbst als nicht immer zutreffend bezeichnet.

Boni[4]) versetzt zum Nachweise des Campecheholzfarbstoffes den verdächtigen Wein mit Kalkmilch. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt, das Filtrat mit H_2O verdünnt und so lange verdünnte Schwefelsäure zugefügt, bis die Flüssigkeit wieder eine rothe Farbe angenommen hat. Dann wird absoluter Alkohol zugesetzt und von Neuem filtrirt; fügt man zu dem Filtrate einige Tropfen Ammonmolybdenat, so verwandelt sich die Farbe bei Anwesenheit des fraglichen Farbstoffes in Purpurroth, während sie bei echtem Wein unverändert bleibt.

A. Gautier's[5]) epochemachende Arbeit nimmt nicht wie die meisten der bis jetzt erwähnten, auf das Vorhandensein eines einzelnen, sondern auf die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Weinfarbstoffsurrogate Rücksicht. Unter den verschiedenen Reagentien, welche Gautier bei seinen Versuchen anwendet, sind kohlensaures Natron für die Erkennung von Attich, Hollunder und Malve, sowie basisch essigsaures Bleioxyd, die hiedurch entstandenen, verschiedenartig gefärbten Niederschläge sowie ihre Filtrate, die wichtigsten.

---

[1]) Dingler's polyt. Journal 224. p. 533.
[2]) Archiv für Pharm. (3) 5. p. 463.
[3]) Archiv für Pharm. (3) 9. p. 481.
[4]) Pharm. Zentralblatt 23. p. 593.
[5]) Archiv für Pharm. (3) 9. p. 486.

Dagegen findet Gautier in dem von Filhol angegebenen Schwefelammonium, an der Facon'schen Braunsteinprobe, an dem Verhalten gegenüber schwefliger Säure keine befriedigenden Reagentien und Anhaltspunkte.

Die äusserst umfangreichen Tabellen, so wie der mit grosser Sorgfalt ausgearbeitete systematische Gang lassen keinen Auszug zu. Weine, welche mit Heidelbeeren gefärbt sind, soll man immer auf Citronensäure prüfen, ihre Gegenwart liefert ein gutes Beweismittel dieses Betruges.

Ebenso lässt Stierlein's Arbeit[1]), der die Reactionen von reinem Wein Campeche, Heidelbeere, Kirschsaft, Klatschmohn, Sambucus nigra, Cochenille, Lackmus, rothe Rüben, Saft von Ligustrum vulgare und Phytolacca decandra gegenüber kohlensaurem Natron, Ammoniak, Borax-Alaun und Bleiacetatlösung etc. beobachtet, keinen Auszug zu. Auf diese beiden Arbeiten sei hiemit hingewiesen.

J. de Groot[2]) schüttelt ein Volum Wein mit einem Volum Chloroform drei Volumen absoluten Alkohol und setzt zu diesem Gemische zwei Volumen destillirtes Wasser. Er beobachtet die Färbungen der sich bildenden Schichten bei Zusatz von Ammon und will hieraus den Nachweis von Carmin, Fliederbeeren, Klatschrosen folgern.

Mellies[3]) beobachtet die Farbenveränderungen bei Zusatz von Aether und Ammoniak, indem er den zu prüfenden Wein mit Aether schüttelt. Ist die ätherische Schichte gelb gefärbt und wird nach Zusatz einiger Tropfen NH_3 hochroth, so ist dem Weine Campecheholz zugesetzt. Färbt sich die ätherische Schichte röthlich bis violett und behält sie bei Zusatz von Ammoniak diese Farbe, so enthält der Wein Färbermoos. Verliert der rothgefärbte Aether, wenn er mit NH_3 vermischt wird, seine rothe Farbe, ohne in Violett überzugehen, so ist nur der natürliche Farbstoff des Weines zugegen gewesen. Verliert der rothgefärbte Aether mit Ammoniak seine Farbe, ohne dass letzterer sich selbst färbt, so ist dem Weine Fuchsin zugesetzt. In dem Falle, wo der Aether sich nicht färbt, verwendet man ein Volum Wein, zwei Volumen Wasser und $1/2$ Volum NH_3;

---

[1]) Ueber Weinfälschung und Weinfärbung. Bern 1872. Aus Konig: Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 2. Bd. 2. Aufl. p. 571.

[2]) Zeitschrift des allg. österr. Apotheker-Vereines 20. p. 21.

[3]) Pharm. Zentralhalle 16. p. 34.

wird der Wein braunroth, so enthält er Cochenille; färbt er sich dagegen grün, so kann man annehmen, dass keine der angeführten Substanzen vorhanden ist.

W. Stein[1]) hat eine Methode zur Erkennung künstlich gefärbter Weine veröffentlicht, welche sich auf das Verhalten der Farbstoffe zur Wollfaser und Thonerde gründet und zwar verbinden sich:

1. direct mit der Wollfaser Fuchsin und Indigo,
2. einer Beize bedürfen Blauholz, Rothholz, Cochenille,
3. leicht mit Thonerde, schwach mit reiner oder gebeizter Faser verbinden sich Weinfarbstoff, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren, Malvenblüthen.

E. Jaquemin[2]) benützt mit Chromsäure gebeizte Wolle als Reagens auf gewisse Farbstoffe.

F. Boyer und H. Coulet[3]) verwenden mit Zinnsalz gebeizte Wolle zum Nachweis von Cochenille im Wein.

Einen ausführlichen Gang zur Ermittlung der wichtigsten Weinfarbstoffsurrogate hat G. Chancel[4]) angegeben. Darnach werden 10 ccm Wein mit überschüssigem Bleiessig erwärmt, filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen. Ist das Filtrat röthlich gefärbt, so enthält es Fuchsin, welches durch Schütteln mit Amylalkohol erkannt werden kann; geringe Mengen Fuchsin können sich jedoch auch im Niederschlage finden.

Den Niederschlag behandelt man mit einer zweiprocentigen Lösung von kohlensaurem Kali. Dadurch wird das etwa mit niedergerissene Fuchsin, sowie das Cochenilleroth und der Indigo aufgenommen, während Campecheroth und Alkannaroth im Niederschlag verbleiben. War der Wein nicht künstlich geröthet, so sieht die alkalische Flüssigkeit gelb oder schwach grüngelb aus.

Die alkalische Flüssigkeit wird durch Ansäuern mit Essigsäure und Schütteln mit Amylalkohol von dem etwa in demselben enthaltenen Fuchsin befreit, das carminsaure und indigoschwefelsaure Kali werden hierbei nicht zersetzt und sind unlöslich in Amylalkohol.

---

[1]) Dingler's polyt. Journal 224, 553.
[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie 13. p. 465.
[3]) Ebenda 13. p. 464.
[4]) Comptes rendus 84. p. 348.

Durch Zusatz von H_2SO_4 macht man die beiden genannten farbigen Säuren frei und schüttelt mit Amylalkohol, der nur die Carminsäure aufnimmt. War der Wein reich an Cochenilleroth, so sieht die alkoholische Lösung schon an und für sich roth aus, anderenfalls nimmt man den Spectralapparat zu Hilfe. Schüttelt man den Campecheroth und Alkannaroth enthaltenden Pb niederschlag mit K_2S lösung, so löst diese den Farbstoff des Cochenille und des Weines auf. Der Campecheholzfarbstoff kann im Weine direct nachgewiesen werden: Man erhitzt einige ccm Wein mit kohlensaurem Kali und setzt Kalkwasser hinzu. Bei reinem Wein wird das Filtrat grünlich gelb, bei Anwesenheit von Campecheroth schön roth gefärbt sein. Dem nunmehr in Schwefelblei verwandelten Niederschlag lässt sich durch Alkohol Alkannaroth entziehen.

Cotton[1]) fällt mittelst überschüssigem Bleiessig den verdächtigen Rothwein, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Nach dem Trocknen wird er in starkem Alkohol, dem 10 % NH_3 zugesetzt sind, gelöst. Reiner Wein und solcher, der vegetabilische Farbstoffe enthält, gibt keine Färbung an den ammonalkalischen Alkohol ab. Wein, der Cochenille enthält, gibt zwar auch keine sofortige Färbung, aber nach Verlauf einiger Tage nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an. Orseille dagegen tritt sofort mit ihrer natürlichen rothvioletten Farbe hervor und geht in dem Vehikel in Lösung. Alle übrigen zum Färben von Rothwein angewendeten Farbstoffe zeigen kein gleiches Verhalten.

S. Gotton[2]) berichtet über die Verwendung des Saftes schwarzer Johannisbeeren (groseiller noir au cassis) zur Rothweinfärbung in einigen Gegenden Frankreichs und über ihre Erkennung. Derart gefärbten Rothwein erkennt man, indem man ihn mit einer fünfprocentigen wässerigen Zinnchloridlösung in hinreichender Menge versetzt. Es entsteht hiebei eine Violettfärbung, deren Intensität das Vier- bis Fünffache der ursprünglichen Weinfarbe übertrifft. Mit Malven, Hollunder oder Heidelbeeren gefärbter Wein nimmt dabei eine mehr rothe Färbung an. Cochenille zeigt keine solche Erscheinung, hingegen tritt dieselbe Farbenwandlung bei Anwesenheit von Campecheholzfarbstoff auf. Dieser unterscheidet sich jedoch

---

[1]) Archiv der Pharm. XXII. p. 435.

[2]) Vierteljahreszeitschrift für Nahrungs- und Genussmittel 1887. p. 112.

leicht durch sein Verhalten zu kohlensaurem Natron, Alaun und Aether. Dieses Verhalten bezieht sich jedoch nur auf einen Wein, der ausschliesslich mit Johannisbeeren gefärbt ist. Bei gleichzeitiger Anwesenheit natürlichen Weinfarbstoffes ist der Nachweis schwieriger.

Desmoulins berichtet über die Färbung des Weines mit Hollunderbeeren. Girard erkennt solchen verfälschten Wein an der grüngrauen Färbung, welche er auf Kreide hervorruft; nach Famé, mit Tannin und Gelatine behandelt, gibt ein solcher Wein ein rothes Filtrat und rothvioletten Gelatineniederschlag.

Husson wendet Alaun und Bleizucker an; gefärbte Weine geben violetten Niederschlag und violette Flüssigkeit, reine Weine farbloses Filtrat.

Robinet verwendet Quecksilbernitrat und Aluminiumacetat.

Herz[1]) erinnert an das eigenthümliche Verhalten der Pflanzenfarben gegenüber concentrirter Brechweinsteinlösung und gründet hierauf folgende Methode: Im Reagircylinder werden etwa 10—15 ccm des zu prüfenden Weines mit circa 5 ccm einer concentrirten Brechweinsteinlösung geschüttelt und dann im auffallenden und durchfallenden Lichte betrachtet. Tritt nicht sogleich eine Farbenveränderung ein, so stellt man einige Stunden oder über Nacht bei Seite, wobei sich ein gefärbter flockiger Niederschlag abscheidet. Echte Rothweine der verschiedensten Herkunft nehmen dadurch lediglich eine kirschrothe Farbe an, während fast alle anderen versuchten rothen Pflanzenfarben die mannigfachsten Nüancen gaben.

Die Versuche stellt Herz sowohl mit gefärbten Weissweinen, als auch mit Rothweinen, die mit 10—20 % dieser künstlich gefärbten Weine verschnitten wurden.

Es werden durch Brechweinstein gefärbt:

Rothwein echt	kirschroth,
Klatschrosen	dunkelkirschroth,
Kirschen	violett,
Fliederfarbstoff	rothviolett,
Heidelbeeren	blauviolett,
Ligusterbeeren	rein violett.

---

[1]) Chemikerzeitung 1886. p. 968.

Mit 90 % Rothwein sind diese Farben natürlich weniger intensiv, aber nach längerem Stehen und durch Vergleich mit reinem Rothwein noch sicher zu erkennen.

T. Nakahama[1]) beschäftigt sich mit der speciellen Erkennung von Heidelbeersaft oder -Wein im Rothwein und findet, dass kein Reagens einen so sicheren Schluss auf die Anwesenheit genannter Färbemittel zulasse wie das von Herz in Vorschlag gebrachte, doch darf der Zusatz dieser Surrogate für Heidelbeersaft nicht unter die Grenzen 30—20 %, für Heidelbeerwein nicht unter 40—30 % gehen. So lange sich kein Naturwein findet, der ähnliche Erscheinungen zeige, sei dieses Reagens äusserst verlässlich.

Samelson[2]) empfiehlt zur Erkennung gefärbter Rothweine salpetrigsaures Natron zuzusetzen und die Menge der Niederschläge, sowie die Farbe der überstehenden Flüssigkeiten als Anhaltspunkte zu benützen.

Bellier[3]) wendet zwei Salzmischungen, einmal eine solche aus 94 Theilen entwässerten Zinnchlorürs und 217 Theilen wasserfreien Borax, dann eine solche aus gleichen Theilen Borax und gepulvertem Bleiacetat zum Nachweise von Cochenille, Phytolacca decandra, Orseille und Rothrübenfarbsaftes an.

I. Methoden für die Erkennung von Theerfarben im Weine.

Unter den Theerfarben war in erster Reihe das Fuchsin ein viel angewendeter und wegen seiner grossen Färbekraft viel begehrter Farbstoff, welcher die Aufmerksamkeit der Chemiker alsbald auf sich lenkte. Nebst den im vorigen Abschnitt bereits erwähnten Methoden sind hier die folgenden speciell für diesen Farbstoff oder seine unter den verschiedensten Benennungen, als Grenadin, Ceriso, Rubin, Azaleïn, Anilinroth, Roseïn, im Handel vorkommenden Verwandten, zu nennen.

R. Brunner[4]) erwärmt den zu untersuchenden Wein mit einem Stückchen Stearinsäure bis zum Schmelzen der letzteren,

---

[1]) Archiv für Hygiene 1887. p. 419.
[2]) Chemikerzeitung 1886. p. 998.
[3]) Archiv für Pharm. XXIV. p. 638.
[4]) Archiv für Pharm. 1879. p. 15.

rührt einige Minuten lang stark um und wartet bis das Stearin sich wieder abgeschieden hat und lässt erkalten. War der Wein fuchsinhaltig, so erscheint die Stearinsäure mehr oder weniger intensiv violett gefärbt. Bei fuchsinfreiem dunkelrothen Wein färbt sich das Stearin nie violett, höchstens erscheint die untere Fläche der Scheibe schwach röthlich von einzelnen beim Erstarren mechanisch eingeschlossenen Weintropfen.

Flükiger[1]) gibt an, dass verdünnte Fuchsinlösungen durch Chlorwasser höchst auffällig dunkelmissfarbig gefärbt werden. Lässt man in die verdünnte Fuchsinlösung etwas Bromdampf fallen, so entsteht eine ebenfalls dunkle violette Färbung; in beiden Fällen ist die dunkle Färbung sehr beständig und nachhaltig. Der Farbstoff des Weines und der der Himbeere wird durch Chlor oder Brom augenblicklich zerstört. Nimmt man daher den Bleichungsversuch mit Chlorwasser oder Bromdampf vor, so wird unverfälschter Wein hellgelblich, während Fuchsin Färbungen veranlasst, die dunkler aussehen als die ursprüngliche Probe.

Solani[2]) will Weine, die mit Fuchsin gefärbt sind, dadurch erkennen, dass sie bei Zusatz von $^1/_5$ Glycerin sich nicht entfärben, während reine Weine vollständig entfärbt, mit Phytolacca gefärbte gelblich roth werden.

Eine ähnliche Reaction gibt Uffelmann[3]) für reinen Wein an. Bringt man zu einem halben ccm Rothwein 3 ccm Glycerin, 3 ccm absoluten Alkohol, so tritt fast vollständige Entfärbung ein, oder es bleibt ein schwach graubläulicher Schimmer, welcher auf Zusatz einer Mineralsäure wieder einer Rosafärbung Platz macht. Gefärbte Weine zeigen dieses Verhalten nicht.

Latour[4]) modificirt die von Ivon ursprünglich angegebene Methode dahin, dass er 25 g verdächtigen Weines mit 2 g gereinigter Thierkohle schüttelt, filtrirt, die Kohle mit H_2O auswäscht, trocknet und mit einer Mischung von 5 g NH_3 und 100 Theilen Aether extrahirt. War Fuchsin vorhanden, so färbt sich der Aetherauszug bei Behandlung mit Essigsäure roth.

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 1878. p. 108.
[2]) Oenologische Jahresberichte 1880. p. 137.
[3]) Archiv für Hygiene 1883. p. 456.
[4]) Giornale vinicolo italiano 1881. VII. p. 431.

E. Bouilhon[1]) wendet zur Erkennung von Fuchsin im Rothwein kristallisirtes Barythydrat an nach folgendem Verfahren: 500 ccm werden bis auf 125 ccm eingedampft und hiezu 20 g kristallisirtes Barythydrat zugesetzt. Nach innigem Mischen und Erkalten filtrirt man und wäscht mit H_2O aus bis das Filtrat 125 ccm beträgt. Das Filtrat bringt man hierauf mit 50—60 ccm Aether in einen Viertelliterkolben, schüttelt heftig, lässt die Flüssigkeit abscheiden, trennt die ätherische Schicht, bringt sie in eine Porcellanschaale, setzt etwas Essigsäure und 3—4 Tropfen destillirten Wassers zu und taucht ein Flöckchen weisser Seide ein. Auf diesem fixirt sich dann der Farbstoff unter Rosafärbung der Seide. Nach Angaben des Verfassers kann man nach dieser Methode noch ein Hundertmilliontel Fuchsin im Weine nachweisen.

M. Ch. Girard[2]) dehnt seine Untersuchungen sowohl auf Fuchsin, wie auf andere Anilinfarbstoffe aus. 150 ccm Wein werden mit Barytwasser oder Aetzkali alkalisch gemacht und sodann mit 25 bis 30 ccm Essigäther oder Amylalkohol geschüttelt. Die filtrirte ätherische oder amylalkoholische Lösung wird schnell über einem Seidenfaden verdampft. Ist auf der Wolle oder Seide eine rothe Färbung entstanden, so befeuchtet man mit einigen Tropfen concentrirter HCl. Rosanilin entfärbt sich und gibt eine Nüance wie welke Blätter; H_2O im Ueberschuss ruft die Färbung wieder hervor. Safranin geht in violett, blau und schliesslich grün über. Mauveanilin gibt mit HCl eine zunächst indigoblaue und schliesslich gelbe Färbung. Chrysotoluidin entfärbt sich durch HCl nur sehr wenig; um es zu charakterisiren lässt man die Lösung mit etwas Zinkpulver kochen. Die Basen geben farblose Leukoderivate, während die Färbung des Chrysotoluidins durch Einwirkung der Luft wiedererscheint.

Anilinbraun fixirt sich auf dem Gewebe mit rothgelber Farbe; an der Luft, oder mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet, geht diese Nüance in tief braunroth über. Um Rosanilin und die ähnlichen Farbstoffe von Cochenille zu unterscheiden, genügt es, das Gewebe, auf welchem man den Farbstoff fixirte, mit einigen Tropfen Natriumhydrosulfitlösung zu behandeln.

Die Rosanilinsalze werden vollständig entfärbt, während die rosenrothe Färbung der Cochenille nur langsam zerstört wird.

---

[1]) Pharm. Zeitschrift für Russland. 16. p. 80.

[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 1879. p. 494.

Fordos[1]) empfiehlt zum Fuchsinnachweis 10 ccm Wein mit ca. 20 ccm Ammoniak zu schütteln, 10 ccm Chloroform hinzuzufügen und das Gemische in einem verschlossenen Reagensglase, ohne es zu schütteln, einige Male umzuwenden, hierauf das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters von der überstehenden Flüssigkeit zu trennen und es auf dem Sandbade über einem Stück weissen Seidenstoffes zu verdunsten. Fuchsin gibt sich durch eine Röthung der Seide zu erkennen. Zum Beweise, dass eine erhaltene Färbung von Fuchsin herrührt, genügt es, die gefärbte Seide mit etwas NH_3 zu behandeln; die Farbe muss sogleich verschwinden und wieder zum Vorschein kommen, wenn man durch Erhitzen das NH_3 verjagt.

Zum Nachweise geringer Mengen Fuchsin hat N. Wartha die ursprünglich Falières'sche von Ritter wiederum verbesserte Methode dahin modificirt: 150 bis 200 ccm Wein werden auf $^1/_3$—$^1/_5$ eingedampft und der Rückstand noch warm in einen mit Glasstöpsel versehenen reinen Glascylinder gebracht, mit Ammoniak versetzt, 30—40 ccm Aether zugegossen, der Cylinder geschlossen und vorsichtig geschüttelt, um Emulsionsbildung zu vermeiden. Die klare Aetherschicht wird in ein Porcellanschälchen filtrirt, in dieses 1—2 Fädchen reiner, vorher gewaschener und wieder getrockneter Strickwolle von ungefähr 3—4 cm Länge gelegt und den vollständig farblosen Aether an einem warmen Ort verdunsten gelassen. Waren auch nur geringe Mengen von Fuchsin zugegen, so färbt sich die Wolle. Der Faden wird zur Hälfte mit Ammoniak, die andere mit Salzsäure befeuchtet. In beiden Fällen wird die rothe Färbung verschwinden, wenn sie von Fuchsin herrührte.

Nessler und Barth[2]) haben die Falières'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Fuchsins benützt, indem sie Fuchsinlösungen von ganz bestimmtem Farbstoffgehalte nach obiger Angabe behandelten und den Farbstoff auf Fäden gleicher Länge fixirten.

G. Romei[3]) nimmt 4—5 ccm Wein und setzt etwas Bleiessig zu. Diese Behandlung bezweckt die Fällung der Substanzen, welche den reinen Rothwein färben und in Amylalkohol löslich sind, daher den Nachweis des Fuchsins stören würden. Sodann setzt man

---

[1]) Bull. de la sociète chim. de Paris. 26. p. 487.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie 1884. p. 318.
[3]) Zeitschrift für anal. Chemie 1872. p. 176.

die gleiche Quantität Amylalkohol zu, schüttelt die Flüssigkeit stark und lässt absetzen. Man beobachtet drei getrennte Schichten; die unterste ist gebildet durch den bleihaltigen Niederschlag; die mittlere ist wässerige Lösung und die obere besteht aus ungefärbtem oder gefärbtem Amylalkohol, je nachdem dem Wein gar kein oder wenig Fuchsin beigemengt ist. In den Amylalkohol können auch Orseille und Rosolsäure übergehen; zu ihrer Unterscheidung werden 50 ccm Wein mit 10 ccm Bleiessig von 1,320 specifischem Gewicht erwärmt, jedoch nicht bis zum Kochen, und filtrirt. Dem fast erkalteten Filtrate setzt man 10 Tropfen Essigsäure und 10 ccm Amylalkohol zu und schüttelt kräftig. Der oben wieder abgelagerte Amylalkohol ist farblos, wenn der Wein rein ist, rosa oder kirschroth, wenn der Wein Fuchsin haltig, gelb, wenn er Rosolsäure, rosaroth oder violettroth, wenn der Wein Orseille haltig ist. Man giesst den gefärbten Amylalkohol ab und schüttelt ihn mit einem gleichen Volum schwacher Ammonflüssigkeit. Entfärbt sich der Amylalkohol, ohne das Ammoniak zu färben, so liegt Fuchsin vor; entfärbt sich der Amylalkohol, wird aber gleichzeitig die Ammoniakschichte violettroth, so zeigt dies Rosolsäure — violettblau Orseille an.

F. König[1]) empfiehlt 50 ccm Wein mit Ammoniak in geringem Ueberschuss zu versetzen, bis die rothe Farbe in ein schmutziges Grün übergegangen ist. Die Mischung kocht man mit reinen weissen Wollfäden, bis aller Alkohol und der Ueberschuss an Ammoniak verjagt ist. Fuchsin fixirt sich hiebei auf der Wolle; auch bei unverfälschtem Rothwein nimmt die Wolle immer eine schwach röthliche Farbe an. Um daher jeden Zweifel zu heben, wird die gewaschene Wolle in einem Proberöhrchen mit reiner Kalilauge durchfeuchtet, doch darf die Wolle nicht in der Kalilauge schwimmen. Man erhitzt, bis sie sich vollständig zu einer mehr oder weniger braunen Flüssigkeit gelöst hat, versetzt dieselbe nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Alkohol und schichtet das gleiche Volum Aether darüber, worauf man erst gelinde, dann stark schüttelt. Bei Gegenwart der geringsten Fuchsinmenge färbt sich die abgegossene ätherische Lösung roth, wenn man mit Essigsäure ansäuert. Auch violette und blaue Farbstoffe lassen sich nach dieser Methode nachweisen, da der natürliche Weinfarbstoff durch die verschiedenen Operationen zerstört wird.

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 13. p. 2263.

Wie Wolf, Cazeneuve und andere Forscher zeigten, ist die Haltbarkeit des Fuchsins im Weine eine relativ geringe; bessere Dienste als dieses leistet die Rosanilinsulfosäure, deren Natriumsalz als Fuchsin *S* oder Säurerubin in den Handel kommt.

Kayser[1]) berichtet über die Anwendung des Fuchsin *S* als von französischen Weinhändlern häufig verwendetes Färbemittel, dessen Farbe der Weinfarbe näher stehe als diejenige des Fuchsins.

Die Bestimmungsmethoden hiefür sind folgende:

Der Wein wird mit gereinigter Thierkohle entfärbt, filtrirt, die Kohle ausgewaschen und bei 80 ^{0} getrocknet und mit 97 $^0/_0$ Weingeist übergossen. Bei Anwesenheit von Fuchsin *S* färbt sich der Alkohol roth. Ferner schlägt sich der Farbstoff auf ungebeizter Wollfaser nieder, wenn man diese längere Zeit im Wein kocht; die Wolle besitzt dann eine mit Wasser nicht abwaschbare, stark rothe Färbung, welche durch conc. Salzsäure nur etwas blasser gefärbt wird. Den sicheren Nachweis einer Färbung mit Fuchsin *S* führt der obengenannte Verfasser folgendermassen: Er versetzt 100 ccm Wein allmählig mit kleinen Portionen fein gepulverten Barythydrates bis zur Uebersättigung, welche man an der Umwandlung in ein schmutziges Blaugrün erkennt. Man erwärmt hierauf zwei Stunden im Dampfbade, lässt erkalten, filtrirt und wäscht mit soviel Wasser, dass das Filtrat 100 ccm beträgt. Dieses wird auf 10 ccm eingedampft und mit verdünnter Essigsäure angesäuert und spectroskopisch geprüft. Ergibt diese Anwesenheit von Rosanilin, so kann Rosanilin oder Rosanilinsulfosalz vorhanden sein. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag, welcher bei der Behandlung mit Barythydrat erhalten worden war, und welcher unter Umständen die grösste Menge des als gewöhnliches Fuchsin zugesetzten Rosanilin enthalten kann, wird mit Wasser in einen Schüttelcylinder gebracht, mit Bleiessig und Ammoniak versetzt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Bei vorhandenem Rosanilin ist die Alkoholschichte rothgefärbt und zeigt den charakteristischen Absorptionsstreifen.

Thomas[2]) berichtet über einen neuen Farbstoff als Weinfarbstoffsurrogat, der im Handel als Bordeauxroth bezeichnet und eine Pflanzenfarbe (?) sein soll. Seine Auffindung geschieht durch

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1881. 131.
[2]) Archiv der Pharm. XX. p. 384.

Fixirung auf Seide. Zur Controlle benützt er das Verhalten gegen alaunhaltige Kreide, auf welcher ein mit Bordeauxroth gefärbter Wein deutlich rothe Flecken hervorbringt. Der Verfasser macht zwei Fälle namhaft, wo der Wein ausschliesslich mit diesem Farbstoff gefärbt, also keinen Rothweinfarbstoff enthielt.

Wenn man Kaliumsulfat in mit Bordeauxroth gefärbtem Weine bestimmt, so ist es unmöglich, den Bariumsulfatniederschlag auszuwaschen, derselbe hält den Farbstoff hartnäckig zurück. Glüht man den Niederschlag und trägt Sorge die Temperatur nur allmählig zu steigern, so entwickelt der verbrennende Stoff einen aromatischen, zugleich an Naphtalin und Nitrobenzol erinnernden Geruch. Eine der wichtigeren Reactionen, die von Tannin und Gelatine, bleibt normal; der Versuch gibt eine entfärbte Flüssigkeit, wie bei einem Naturwein; mit Aluminiumsulfat und Ammoncarbonat gibt ein solcher Wein einen schön violetten Lack.

C. Amthor[1]) macht auf zwei neue Färbemittel aufmerksam, deren eines ein Theerfarbstoff ist und unter dem Namen Rouge végètal im Handel vorkommt. Er ist die Natriumverbindung einer gepaarten Schwefelsäure, ist leicht in Wasser löslich, in Aether unlöslich, in Amylalkohol wenig löslich; die alkalische ammoniakalische Lösung gibt nichts an Aether oder Amylalkohol ab, aber die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung gibt an Amylalkohol allen Farbstoff ab. Amthor bemerkt hiezu, dass der Amylalkohollösung beim Schütteln mit Ammon und gelindem Erwärmen der Farbstoff vollkommen entzogen wird, respective in das Ammoniak übergeht und dass ein Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit fast gänzlich entfärbt, wodurch sich der genannte Farbstoff vom Fuchsin, mit welchem er in der Amylalkohollösung verwechselt werden könnte, hinreichend unterscheidet.

Das zweite Färbemittel ist: Teinte baurdelaise, der vergohrene und eingedickte Heidelbeersaft nebst einem Zusatz von Alkohol, welches mit einer marktschreierischen Anpreisung seiner Färbekraft und seiner sonstigen Eigenschaften im Handel vorkommt.

Ein weiteres zum Weinfärben verwendetes Mittel theilt Jay[2]) mit. Dieses wird von spanischen Weinbauern in Huesca und Umgebung angewendet.

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1882. p. 378.

[2]) Bulletin de la société chim. de Paris. Tome 42. No. 3. p. 107.

Besonders nachgerühmt wird diesem Mittel der Umstand, dass es den Chemikern nicht gelingen werde, seine Gegenwart im Weine nachzuweisen. Es führt den Namen Tintura por los vinos und besteht aus rouge de Biebrich und einem Rosanilinfarbstoff.

Bernède[1]) erkennt Gentianaviolett und Fuchsin dadurch, dass er 10 g Phenol in 1 g Alkohol und 60 g Aether und dann 10 ccm des zu untersuchenden Weines mit 5 ccm dieses Phenoläthers in einem Reagircylinder durchschüttelt. Nach sehr kurzer Ruhe wird der Aether farblos, wenn der Wein echt war, bei einem mit obgenannten Farbstoffen gefärbten Wein roth oder violett obenauf schwimmen. Diese Reaction gelingt noch vortrefflich, wenn im Liter Wein 0,1 mg Fuchsin oder 1 mg Gentianaviolett enthalten sind.

J. Holtermann do Rego[2]) veröffentlicht mehrere Methoden, welche zum Nachweis von Theerfarbstoffen dienen sollen.

Die erste ist eine Modification des bereits angegebenen Verfahrens, indem das nach derselben erhaltene Filtrat nicht alkalisch, sondern sauer reagiren soll. Die Methode ist indess nur für grössere Mengen rother Farbstoffe mit Sicherheit anwendbar.

Die zweite Methode ist von so ausserordentlicher Empfindlichkeit, so dass von stark gefärbten portugiesischen Weinen, von denen einzelne mit zehn Theilen Wasser verdünnt noch stärker gefärbt erscheinen als gewöhnlicher Bordeaux nur fünf Tropfen, von den künstlich gefärbten sowie gewöhnlichen Bordeaux bis zu 1 ccm zum Versuche verwendet werden.

Gepulvertes schwefelsaures Mangan wird direct in starkem Wasserstoffhyperoxyd gelöst, der Wein und 2—3 Tropfen 10 % Ammoniak zugefügt, das Ganze zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Filtrat ist farblos und nimmt bei Gegenwart von Säurefarbstoffen eine deutlich röthliche Färbung an, wenn man es mit HCl übersättigt.

Diese Methode eignet sich sowohl für die rothen wie für die nicht rothen Farbstoffe; bei Gegenwart basischer Farbstoffe ist das Filtrat stark gefärbt und insofern der Versuch auch für deren Nachweis geeignet.

Den eben angegebenen Methoden zieht Verfasser jetzt folgende vor: Zu 15 ccm Wein setzt man genug Baryumhyperoxyd zu und

---

[1]) Journal de Pharm. et de Chemie 1887. T. 15. p. 29.
[2]) Repertitorium für anal. Chemie 1886. p. 503—505.

leitet einen Strom Kohlensäure circa fünf Minuten ein. Das Filtrat erscheint farblos und nimmt auf Zusatz von Salzsäure charakteristische Färbungen an. Der Versuch ist sehr empfindlich und eignet sich auch für nicht rothe Farbstoffe, nur muss man den richtigen Punkt beim Einleiten der Kohlensäure treffen. Das Gemisch soll nur Chocoladefärbung angenommen haben, nicht hellgelb werden. Bei Verwendung von viel BaO_2 erreicht man den Punkt schon in drei Minuten.

Herz[1]) setzt zu 30—50 ccm Wein 20—30 ccm einer kalt gesättigten Magnesiumsulfatlösung und fügt unter Umrühren 10 bis 20 ccm Aetznatronlösung zu. Das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd hüllt sowohl die natürlichen wie auch die meisten künstlichen Farbstoffe ein, mit Ausnahme des Orseillefarbstoffes und der Sulfosäuren. Ersterer liefert ein dunkelblaues Filtrat, letztere erkennt man beim Uebersättigen des farblosen oder gelbrothen Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure.

Das Magnesiumhydroxyd bringt man mit sammt dem Filter in eine Porcellanschaale, setzt etwas Sand zu und trocknet auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand extrahirt man mit Aether und verdunstet ihn mit Wollfäden, um Fuchsin nachzuweisen. Das Cassiine hinterlässt in der Schaale eine gelbbraune Farbe, die Wolle wird rothbraun, mit starker Salzsäure gelb, mit Ammon farblos. Der Verfasser gibt ferner die Färbungen der Rückstände an, welche man erhält, wenn man die mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Weine mit Amylalkohol ausschüttelt und diesen verdunstet. Diese Rückstände, so wie ihre Farbenwandlungen bei Behandeln mit concentrirten Säuren und Natronlauge sollen für die färbenden Zusätze charakteristisch sein.

Auf dem Umstande basirend, dass Metalloxyde im Stande sind, Flüssigkeiten gewisse Farbstoffe zu entziehen, beruht ein Verfahren, welches Cazeneuve[2]) angibt. Zu den Versuchen werden gelbes Quecksilberoxyd, feuchtes Bleioxydhydrat und gelatinöses Eisenoxydhydrat verwendet. Das gelbe Quecksilberoxyd entzieht dem Wein in der Wärme und Kälte vollständig den normalen Farbstoff, sowie Cochenille und die zum Färben verwendeten Pflanzenfarben.

Nicht entzogen werden durch Quecksilberoxyd: Sulfofuchsin in der Wärme, Bordeauxroth B, Roccelinroth, Purpurroth, Croceïn BBB,

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1886. 650.

[2]) Vierteljahresschrift f. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel 1886. p. 80.

Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR, Orange II, Tropaeolin M, Tropeolin II, Gelb I, Binitronaphtolgelb, Gelb NS.

Theilweise werden zurückgehalten: Orange I, Safranin, Chrysoïdin, Chrysoïn, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Roth I, Ponceau RR.

Vollständig wird entzogen: Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau.

Es werden für 10 ccm Wein 0,2 g Oxyd verwendet.

Durch Bleioxydhydrat wird dem Wein schneller beim Erhitzen entzogen: Der normale Farbstoff, sowie Pflanzenfarben und Cochenille. Die Fuchsine werden dem Weine dagegen nicht entzogen. Die vom Oxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Regeneration des Fuchsins angesäuert.

Unbeeinflusst bleiben durch Bleioxydhydrat: Orange I, Safranin, Orange RRR, Tropaeolin M, Tropaeolin II, Chrysoidin, Chrysoïn, Orange II, Methyleosin, Binitronaphtolgelb, Gelb NS, Gelb I, Ponceau B.

Theilweise wird aufgenommen: Eosin S, Gelb II, Roth I, Ponceau RR.

Völlig absorbirt wird: Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau, Erythrosin, Sulfofuchsin, Bordeauxroth B, Purpurroth und lösliches Roccelinroth. Die vier letzteren werden durch Quecksilberoxyd nicht entzogen. Das Bleioxyd wird bei einem Wassergehalt von 20 % angewendet und zwar 2 g auf 10 ccm Wein.

Gelatinöses Eisenoxydhydrat entzieht, wie vorige, den Weinfarbstoff, Pflanzenfarben und Cochenille. Erythrosin, Sulfofuchsin, Bordeauxroth B, Purpur und lösliches Roccellinroth werden nicht absorbirt.

Die anderen Fuchsine werden dem Weine entzogen.

Ch. Blarez[1]) verwendet Bleioxyd, späterhin Bleibioxyd, da nach seinen Versuchen die Cazeneuve'schen Reactionen zu Täuschungen führen können.

Er schüttelt 20 ccm Wein mit 5 g Bioxyd und filtrirt. Die mit Sulfofuchsin gefärbten Weine liefern ein rosa bis rothgefärbtes Filtrat, während reine Weine oder mit andern rothen Farbstoffen gefärbte ein farbloses oder schwachgelbes Filtrat liefern.

Sulfofuchsin im Rothwein soll sich auch dadurch erkennen lassen, dass man 10 ccm des verdächtigen Weines mit einer Mischung

---

[1]) Vierteljahrsschrift für Chemie der Nahrungs- und Genussmittel 1886. p. 81.

von Mercuriacetat und Magnesia usta, etwa eine Messerspitze voll, zum Kochen erhitzt, filtrirt und ansäuert, wobei Rothfärbung eintritt, wenn Fuchsin *S* zugegen war. Oder man schüttelt 50 ccm des Weines mit 50 g Manganhyperoxyd, filtrirt und säuert das Filtrat an. Bei Gegenwart von vegetabilischen oder Azofarbstoffen, sowie Fuchsin bleibt das Filtrat farblos, während es sich roth färbt, wenn Fuchsin *S* zugegen war.

Schiff fand, dass verdünnte wässerige Lösungen von Rosanilinsalzen mit Schwefligsäure behandelt hell werden und mit Aldehyden sich stark violett färben.

S. G. Schmidt fand, dass auch Aceton die Violettfärbung bewirkt und die durch Schwefligsäure entfärbte Rosanilinsalzlösung lässt sich auch als Reagens auf Aceton benützen, umgekehrt kann man sie zum Nachweis von Rosanilinsalzen im Wein anwenden. Zur Untersuchung auf Magenta dampft man 100 ccm Wein auf 10 ccm ein, sättigt mit Schwefligsäure, fällt die natürliche Farbe mit Bleiacetat und setzt zum Filtrate Aceton.

Frehse[1]) will die Erkennung von Fuchsin und Säurefuchsin nach dem eigenthümlichen Verhalten dieser Farbstofflösungen gegen Schwefligsäure vornehmen. Diese Lösungen werden beim Behandeln mit Schwefligsäure farblos, nehmen aber beim Erhitzen wieder ihre rothe Farbe an. Leitet man in den verdächtigen Wein schweflige Säure und erhitzt die entfärbte Flüssigkeit zum Kochen, so ist mit dem Wiederauftreten der ursprünglichen Farbe die Anwesenheit von Fuchsin erwiesen.

Ch. O. Cürtmann[2]) benützt zum Nachweis der Anilinfarben die Hoffmann'sche Isonitrilreaction, indem er dieselbe umkehrt. 4 ccm Wein mit 2 Tropfen Chloroform und 4 ccm Kalilauge werden erwärmt und zur Verjagung des Chloroform aufgekocht. Der entstehende durchdringende Geruch des Iponitrils lässt die Anwesenheit der geringsten Spur eines Anilinderivates erkennen. Die Reaction ist mit Fuchsin schärfer als mit Rosanilinsulfosäuren; bei Anwesenheit letzterer ist es nöthig, einige Zeit mit Kalilauge zu digeriren. Bei gewissen Anilinfarben, wie Methylviolett, und bei Chrisanilinsalzen ist es nothwendig, diese erst durch Säuren zu zersetzen, ehe man die Behandlung mit Kalilauge vornimmt.

---

[1]) Journal Pharm. et Chimie. T. XIII. p. 260.

[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1887. p. 555.

N. Arata[1]) will die Untersuchung auf Theerfarbstoffe auf folgende Weise geführt wissen: 50 bis 100 ccm des verdächtigen Weines lässt man 10 Minuten mit 5 bis 10 ccm einer 10% Kaliumbisulfatlösung und 3 oder 4 Fäden weisser Wolle in einer Porcellanschaale oder Becherglas kochen. Statt des Bisulfates kann man auch Schwefel-, Salz-, Essig- oder Weinsäure verwenden. Die ausgewaschene Wolle wird mit Ammon behandelt. Enthält der Wein Theerfarbstoffe, so nimmt die Wolle nach dem Kochen eine intensivere rothe Farbe an als sie bei reinem Wein eintritt, und nach Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiss, sondern bleibt entweder beständig roth oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und dem Auswaschen des Ammoniak wieder das ursprüngliche Roth hervortreten lässt. Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um den Farbstoff zu zerstören, und presst zwischen Filtrirpapier ab. Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt conc. Schwefelsäure darüber. Dabei sieht man meistens schon die charakteristischen Reactionen der verschiedenen Diazoverbindungen auftreten. Zuweilen behält jedoch die Farbe ein schmutziges Grün und man ist genöthigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen. Zu diesem Zwecke giesst man soviel conc. Schwefelsäure auf die Wolle, dass dieselbe vollständig damit bedeckt wird, und drückt mit einem Glasstabe das Ganze gehörig durch und lässt 5—10 Minuten stehen, hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt die Schwefelsäure mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergiesst man 5—10 ccm reinem Amylalkohol und um ein besseres Absitzen zu erzielen, mit wenigen Tropfen Äthylalkohol. Nach gelindem Schütteln hebert man die alkoholische Lösung ab, filtrirt, bringt zur Trockne und behandelt den rothen Rückstand mit ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure. Je nach der Natur des Farbstoffes erhält man dabei eine andere Reaction.

Der Amylalkohol muss zum glatten Gelingen der Reactionen vollständig entfernt sein. In einzelnen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol nach der Filtration mit H_2O auszuschütteln,

---

[1]) Gaz. chim ital. Palermo. 1887. p. 48. Aus Repert. für anal. Chemie 1887. No. 17.

letzteres entzieht ihm sämmtliche Farbstoffe. Die rein wässerige Lösung wird zur Trockne eingedampft und mit dem Rückstand wie oben erwähnt verfahren.

Nach einem ganz neuen Princip wird der Nachweis von Anilinfarben von Carpenne[1]) geführt. Ausgehend von der Thatsache, dass das Oenocyanin, der natürliche Farbstoff des Rothweines, Fermentzellen nicht färbt, sammelt der Autor die aus Weisswein entstandenen Hefezellen, wäscht sie auf einem Filter bis zur völligen Neutralität des ablaufenden Waschwassers aus und bewahrt dieses Reagensferment im gut verschlossenen Glase als feuchte Masse auf. Man bringt von ihr eine kleine Menge zu einigen Cubikcentimetern des zu untersuchenden Rothweines und betrachtet verschiedene Tropfen dieser Mischung unter dem Mikroskop, wobei man am besten nur diffuses Licht unter den Objectträger gelangen lässt. Zeigen sich die Saccharomyceten gefärbt, so liegt Zusatz von Theerfarbstoffen zum Rothwein vor, sind sie farblos, so verschärft man die Probe durch vorheriges Einengen des Rothweines, Ausfällen der Tartrate mit Alkohol, abermaliges Einengen des Rothweines, den man sehr mit einigen Tropfen Wasser verdünnt. Findet auch jetzt keine Färbung der zugesetzten Fermentzellen statt, so darf die Abwesenheit von Anilinfarbstoffen als erwiesen betrachtet werden.

II. Optische Prüfungsmethoden.

Hier sei vorerst einer mikroskopischen Methode gedacht, die sich in Böttger's[2]) polyt. Notizblatt, 19. Jahrgang, p. 176, ohne Nennung des Namens ihres Verfassers, befindet: Ein künstlich gefärbter Rothwein lässt sich durch das Mikroskop leicht entdecken. Jeder Wein, welcher sein Pigment, seine Färbung nicht schon durch den Gährungsprocess assimilirt bekommen hat, kann mittelst des Mikroskops als künstlich gefärbt nachgewiesen werden. Der natürliche Rothwein zeigt nämlich in den eingetrockneten Tropfen eine homogene Mischung des Farbstoffes mit den übrigen Bestandtheilen des Weines. Der künstlich gefärbte hingegen zeigt Farbenkügelchen von verschiedenen Formen, je nachdem der Wein mit Kirschen,

---

[1]) Archiv der Pharm. XXV. p. 832.

[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1864. p. 230.

Hollunderbeeren, Malvenblüthen gefärbt ist. Bei starker Beleuchtung und Vergrösserung zeigt sich sogar schon auf dem Papier diese getrennte Ablagerung der Pigmente.

T. L. Phipson[1]) empfiehlt den Wein spectroskopisch zu untersuchen. Der natürliche Farbstoff des Weines erzeugt keine bestimmten Absorptionsstreifen, sondern nur eine allgemeine Absorption des Spectrum, die nach dessen violettem Ende allmählich zunimmt, während dagegen die Farbstoffe des Brasilienholzes und des Campecheholzes, sowie auch der Malvenblüthe in ihren wässerigen, etwas Alaun enthaltenden Lösungen sehr bestimmte Absorptionsstreifen hervorrufen. Der Verfasser bestimmt diesen Absorptionsstreifen für Malvenblüthe in der Nähe der Linie **D** und hält jeden Wein für verdächtig, welcher irgend welche Absorptionsstreifen zeigt.

A. Hilger[2]) untersucht den Saft reifer und unreifer Beeren von Phytolacca decandra in alkoholischer Lösung an und für sich, als auch bei Zusatz von Alkalien, spectroskopisch. Die durch diese Beobachtungsreihe gewonnenen Resultate stellen fest, dass der reine, unveränderte Farbstoff der Phytolacca zwei charakteristische Streifen in „Grün" besitzt, durch Alkali der Farbstoff verändert wird, die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen verschwinden und eine continuirliche Absorption veranlasst wird. Die gleichen Absorptionserscheinungen zeigt auch der aus frischen Wurzeln mittelst Alkohol extrahirte Farbstoff von Beta vulg. var. rubra.

Herrmann W. Vogel[3]) untersuchte die Absorptionsspectra reiner Weine und verschiedener zur Weinfärbung benützter Farbstoffe. Er fand bei reinen Weinen verschiedenen Alters und Farbenintensität übereinstimmende Spectralreactionen und untersuchte den Saft von Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Kirschen, Malven sowohl an und für sich, als auch in ihrem spectral analytischen Verhalten gegenüber Säuren und Ammoniak. Nach diesem sowohl, wie nach dem Verhalten gegen Tannin und Gelatine bilden Hollunderfarbstoffe und Malve eine Gruppe für sich, ebenso wie Heidelbeere und Kirsche. Die Glieder derselben Gruppe zeigen unter sich grosse

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1870. p. 121.

[2]) Separatabdruck aus: Die landw. Versuchsstationen. 1878. p. 458 u. d. f.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin. 8. p. 1246. ibid 1876. p. 1907.

Aehnlichkeiten; die Gruppen unter einander aber sehr bestimmte Unterschiede. Kirsche und Heidelbeerfarbstoff sicher zu unterscheiden ist schwierig.

F. von Lepel[1]) veröffentlicht eine Reihe spectroskopischer Beobachtungen über die Säfte der Himbeere, Kirsche, Erdbeere und Johannisbeere und gibt für die Charakteristica jedes einzelnen Saftes sowohl chemische, als auch optisch-analytische Belege.

Eingehende Studien über den Farbstoff des Weines und der Farbsurrogate hat J. Macagno[2]) veröffentlicht. Vorerst stellt Macagno das Absorptionsspectrum von jungem und zwei- bis dreijährigem reinen Rothwein, ferner die Spectra von Orseille, Malven, Kermes und Cochenille fest und findet, dass die Absorptionsspectra von Weinfarbstoff und des gleichfalls untersuchten Heidelbeerfarbstoffes völlig identisch sind. Zu seinen Beobachtungen benützt der Verfasser das Browning'sche Mikrospectroskop und als Lichtquelle eine Gasflamme; er stellt seine Beobachtungen durch Zahlen dar, welche Wellenlängen bedeuten, und gibt durch eigene Zeichen ihren Beginn, ihr Maximum und ihr Ende an. Vollständig sicher gelingt nach Macagno der Nachweis der Theerfarbstoffe Fuchsin, Saffranin und Methylviolett; von den beiden ersteren sollen noch 0,005 bis 0,006 g pro 1000 Liter neben Rothweinfarbstoff nachweisbar sein.

Die Ermittlung einer Verfälschung geschieht nicht im Wein selbst, sondern in einer Ausschüttlung desselben mit Essigäther. Sollte sich jedoch in diesem eine solche Menge lösen, sowohl des Weinfarbstoffes, als auch des Farbstoffsurrogates, dass man durch Vermischung beider Spectra nicht sicher wäre, es mit aufgefärbtem Wein zu thun zu haben, so wird es meistentheils genügen, den Wein mit seinem doppelten bis dreifachen Volumen Wasser zu verdünnen und dann mit Essigäther zu behandeln, wodurch das Spectrum des eventuell in minimaler Menge gelösten Weinfarbstoffes kein stärkeres wird und nur jenes des Farbsurrogates zur Geltung kommt.

Wird indess durch die Verdünnung auch das Spectrum der zugesetzten Farbstoffe ein undeutliches, dann empfiehlt es sich, den Wein mit frisch gefälltem Bleioxyd zu schütteln, den grauen Niederschlag, welcher den Weinfarbstoff enthält, abzufiltriren und die röthliche Lösung des Filtrates zur spectralanalytischen Prüfung zu verwenden.

---

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 1880. p. 2.

[2]) Oenol. Jahresberichte. 1881. p. 130.

Auch Kayser[1]) gibt an, dass Rosanilin und -sulfosalze sich im Spectroskop ganz charakteristisch durch den Absorptionsstreifen zwischen D und E erkennen lassen.

Eine sehr umfassende Mittheilung über das spectroskopische Verhalten der Weine, der Farblösungen und über ihre Auffindung im Weine gibt Uffelmann[2]) und bedient sich bei der bildlichen Darstellung der Spectra nicht der Vogel'schen Absorptionscurven, sondern einer getreuen Wiedergabe des spectroskopischen Bildes durch stärkere Schattirung der absorbirten Stellen im Spectrum. Zu seinen Arbeiten benützt Uffelmann das Taschenspectroskop von Schmidt-Hänsch und zu sehr genauen Bestimmungen der Absorptionsgrenzen das Kirchhoff'sche Spectroskop mit Millimeterscala. Verfasser gibt genaue Angaben über die Natur des Lösungsmittels, die Stärke der Lösung und die Schichtendicke an, er beobachtet das Verhalten reiner Weine an einem garantirt naturreinen Bordeaux; die gefärbten Versuchsweine stellt Uffelmann aus Wasser, Alkohol der betreffenden Farbstofflösung, etwas Bernsteinsäure, Essigsäure und weinsaurem Kali her.

Die Resultate seiner Beobachtungen, soweit sie sich im Auszuge wiedergeben lassen, sind folgende:

Reiner Wein löscht in einer 1 cm tiefen Schichte das ganze Spectrum bis auf d oder C aus.

Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, löscht er dunkelblau ganz aus und ruft von b bis D eine matte Verdunklung hervor, welche von E bis E $^2/_3$ D am stärksten auftritt, aber weder nach Rechts noch nach Links scharfe Abgrenzung zeigt. Diese Absorptionserscheinungen werden stärker und schärfer begrenzt, wenn man dem Wein Mineralsäuren, besonders HCl zusetzt.

Aehnliche Absorptionserscheinungen zeigt auch ein mit Malven, Heidelbeeren, rothen Rüben, Lackmus, Klatschrosen gefärbter Wein.

1. Ein ziemlich scharf begrenztes, dunkles Band zwischen E und D deutet auf Anwesenheit von Fuchsin.
2. Ein dunkles Absorptionsband oder Schatten auf D einerseits bis d anderseits D $^1/_2$ E . . . . Rainweide, Methylviolett.

---

[1]) Repert. für anal. Chemie. 1881. p. 131.
[2]) Archiv für Hygiene. 1883.

3. Zwei schmale Bänder, von denen eines neben D nach der blauen Seite hin, das andere, etwas breiter, nach E, b hin liegt und etwas dunkler ist . . . . Carmin.
4. Zwei Bänder, von denen eines auf D und von D nach D $^1/_3$ E, das andere auf D $^6/_8$ — $^7/_8$ E liegt . . . . Wein mit Orseille.

Als specielle Erkennungszeichen für die den Pflanzenfarbstoffen angehörigen Repräsentanten bezeichnet Uffelmann folgende:

Für Malven ist die Absorption des mit Aetzbarytlösung Kalkwasser, Ammoniak oder verdünnter Kalilauge als Streifen zwischen d und 1 eine ähnliche, aber mehr nach D hinübergreifende Absorption beim Versetzen mit Schwefelammon charakteristisch.

Die mit Kupfervitriol versetzte Lösung zeigt ein dunkles Band, welches von D bis D $^1/_3$ E am stärksten ist, von da bis E und C als mehr weniger ausgeprägter Schatten hinübergreift.

Ein mit Heidelbeersaft gefärbter Wein mit ein paar Tropfen Essigsäure angesäuert, mit Aether geschüttelt, färbt diesen schwach gelblich. Setzt man zu dem ätherischen Extract 5—10 % Schwefelsäure, so gibt er an diese rosarothe Farbe ab. Der amylalkoholische Extract gibt mit Salzsäure angesäuert ein intensives Band zwischen D und E, mit Ammoniakwasser geschüttelt, färbt er dieses bläulich, mit Kalkwasser geschüttelt grünlich.

Rainweidebeeren im Wein lassen sich bei Zusatz von Weinsäure oder Salzsäure durch die intensive Färbung und die deutliche Absorption auf D erkennen, kein einziges der gebräuchlichen Weinfärbemittel bietet ein ähnliches Verhalten. Ist gleichzeitig Rothweinfarbstoff vorhanden, so gibt ein im Verhältniss von 1 Theil zu 3—4 Theilen Wasser verdünnter Wein, besonders nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure sowohl ein Absorptionsband auf dem Felde b bis E $^1/_2$ D, als auch auf D und nächster Nachbarschaft.

Lackmus, welcher zur Färbung des röthlichen Champagners benutzt wird, färbt sich blau und gibt Absorption auf D nach Rechts und Links übergehend, wenn er mit Liq. Amon caust versetzt wird. Ein Wein, der selbst bei starker Verdünnung die Farbe noch schön weinroth erscheinen lässt, geschüttelt rothen Schaum zeigt, aber kein Fuchsinband gibt, sondern ein dunkles Band von b bis D, lässt rothen Rübenfarbstoff vermuthen. Erwiesen wird dieser durch den Zusatz von Nat. carb., welcher eine schmutzig weinrothe Färbung hervorruft und ein mattes Absorptionsband zwischen E und D gibt.

Diese Absorptionserscheinung erweitert sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Rothweinfarbstoff zu einer ebenfalls matten Absorption von d bis l nebst der schon erwähnten von E bis D. Diese letzte Probe ist so sicher, dass sie den Farbstoff der rothen Rüben auch dann noch anzeigt, wenn die Rothfärbung von ihm nur zu einem Dritttheil, von echtem Weinstoff aber zu zwei Drittheilen bedingt war. Zusatz von Liq. Amon caust oder Natr. carb. ruft bei Klatschrosenzusatz zum Wein eine graugrünliche Farbe hervor und erzeugt Absorption auf D und Nachbarschaft. Der Bleiacetatniederschlag ist tief grauschwarz, das Filtrat aber ist penseefarbig und gibt Absorption von d — D $^3/_4$ E, wird durch Säuren intensiv weinroth und gibt dann eine dunkle Absorption von b — E $^1/_2$ D.

J. Nakahama[1]) untersucht Schwarzklävner 1883 und 1886, ferner Schwarzklävner Portugieser 1884 und deutschen Burgunder vom Jahre 1884 bis 1886, Traubensäfte, Fromm'schen Heidelbeerwein 1884, sowohl an und für sich, als auch bei einer Zahl von Reagentien. Er bestätigt die von Macagno und Vogel bereits ausgesprochene Thatsache, dass Heidelbeersaft und Weinfarbstoff bei passender Verdünnung das gleiche spectroskopische Bild geben. Seine Beobachtungen über den Heidelbeerwein 1884 und 1886 und Schwarzklävner 1885 und 1883 führen ihn zu obiger Bestätigung. Dagegen kann er die von Uffelmann angegebene Reaction auf Heidelbeerzusatz im Wein, wonach ein solcher an Aether gelben Farbstoff abgibt und sich dieser mit concentrirter H_2SO_4 röthlich färben soll, eine von Uffelmann als höchst werthvolles Merkmal angegebene Reaction, als uncharakteristisch, nicht empfehlen. Während die Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand im Gange waren, erschien, durch eine Reihe absprechender Kritiken[2]) veranlasst, eine neuerliche Veröffentlichung Vogel's[3]), in welcher er dem Identitätsnachweis Andreé's[4]) zwischen Weinfarbstoff und dem Farbstoff der Heidelbeere widerspricht und Unterschiede für deren Erkennung im Spectroskop angibt.

Vorerst macht Vogel darauf aufmerksam, nur mit homöopathischen Quantitäten von Reagentien zu arbeiten, was namentlich für

---

[1]) Archiv für Hygiene 1887. p. 407.

[2]) Jahresbericht des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover 1878/79 und Repert. für analytische Chemie. 1881. p. 295.

[3]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft Berlin XXI. p. 1746.

[4]) Archiv für Pharm. (1879) XIII. 90.

die Hauptunterscheidungsreaction mit Ammoniak gilt. Diese wird folgendermassen vorgenommen: Man verdünnt den zu untersuchenden Rothwein bis eine gleichmässige Absorption (durch eine Kurve in der Originalarbeit angedeutet) eintritt, sodann setzt man eine geringe Menge Ammoniak hinzu. Im Spectroskop zeigt sich folgender Unterschied. Frischer Weinfarbstoff gibt damit einen deutlichen Absorptionsstreif, dessen Maximum auf d Linie, während Heidelbeersaft im alkalischen Zustand eine Maximalabsorption auf D gibt.

Noch bestimmter aber offenbart sich der Unterschied zwischen frischem Heidelbeer- und Weinfarbstoff durch die Alaunreaction.

Der Vorgang der Prüfung ist der gleiche, wie oben. Nachdem man passend verdünnt hat, setzt man einen Tropfen Alaunlösung zu. Dadurch zeigt sich zunächst nur eine intensivere Absorption in Grün und grössere Helligkeit in Blau.. Neutralisirt man aber die Lösung vorsichtig, indem man einen Glasstab mit ganz verdünntem Ammoniak eintaucht, so zeigt sich bei dem Weinfarbstoff, sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist, plötzlich der oben erwähnte Streif mit Maximum auf d unter Grünfärbung.

Ganz anders verhält sich Heidelbeersaft. Hier tritt nach dem Versetzen mit Alaun beim Zusatz einer minimalen Menge Ammoniak zunächst ein schönes Violett auf und ein auffälliger Absorptionsstreif zwischen E und D, den man bei Wein niemals unter gleichen Umständen erhält. Bei weiterem vorsichtigen Zusatz minimaler Mengen Ammoniak wird dann die Flüssigkeit graublau und zeigt dann einen dauernden Streif mit Maximum auf D.

Hiedurch ist nach Vogel die Verschiedenheit der genannten Farbstoffe bewiesen und ein Weg zu der Erkennung des einen im Wein, auch neben reinem Rothweinfarbstoff gegeben.

An diese Angaben über die bereits bestehenden Methoden mögen sich die eigenen Versuche reihen. Das verwendete Material ist aus folgenden vollkommen verlässlichen Quellen bezogen:

Südtiroler Weine, aus der Landesversuchsstation für Tirol, durch die Güte des Herrn Director Mach erhalten.

Franken-Weine, aus dem kgl. bayer. Hofkeller Würzburg.

Pfalz-Weine, Ahrthal-Weine, sowie die französischen und spanischen Weine sind aus zuverlässigen Quellen überlassen worden.

Sämmtlichen Gebern und Interessenten für das Versuchsmaterial sei hiemit der wärmste Dank ausgesprochen.

III. Methoden zur Erkennung einer Verfälschung mittelst vegetabilischer Farbstoffe.

Chemisch analytische Methoden.

Urtheilslos, mehr einer ehrwürdigen Tradition folgend, als den bestehenden Verhältnissen Rechnung tragend, werden unter den für Zwecke der Weinfärbung gebräuchlichen Pflanzensurrogaten stets eine Menge genannt, deren thatsächliche Anwendung nicht gut möglich ist. Das geschieht sowohl, um die Verwerflichkeit des Weinpantschers in das grellste, die eigene chemische Findigkeit in das beste Licht zu setzen; — die ohnehin verwickelte Frage selbst wird aber hiedurch keineswegs gefördert.

So werden noch immer, wie in jenem vor 130 Jahren erschienenen Büchlein, die Farbhölzer als Weinfärbemittel angeführt, obwohl schon Stein nachgewiesen hat, dass diese blos bei gleichzeitiger Gegenwart beträchtlicher Mengen Thonerde eine dem Wein ähnliche Farbe geben; desgleichen werden Orseille, Persio, Carmin, selbst Cochenille und der Saft von Beta vulgaris für diese Zwecke namhaft gemacht, obwohl wiederum mehrfach erwiesen ist, dass sich ein so gefärbter Wein in Kürze trüben müsste, und in einer ganz ernsthaften Arbeit findet Lackmus angebliche Verwendung bei der Bereitung des röthlichen Champagners.

Bei weitem wichtiger und einer grossen Anwendung, wegen ihrer thatsächlichen „Weinfärbe" fähig, sind die Säfte der Heidelbeere, der saueren Kirsche (seltener), der Hollunder- und Kermesbeere und der Blüthendecoct von Malve und Klatschrose. Hat doch eine fränkische Firma in nicht ganz fünf Jahren die erkleckliche Zahl von 4,968 Liter Heidelbeersaft, 527 Liter Hollunderbeersaft und 209 Liter Kirschsaft verbraucht und aus diesen Ingredienzen in- und ausländische Weine, namentlich „Specialitäten von Ungarweinen seltener Güte" verfertigt!

Durch gütige Vermittlung des Herrn Geheimrathes Dr. Sell [1]) in Berlin gelangte ich in den Besitz eines aus Kermesbeeren bestehenden Productes einer italienischen Fabrik, der Aufschrift: „Polvere enologica per la colorozine dei vini", und auf anderem Wege

---

[1]) Veröffentl. des kais. Gesundheitsamtes 1886. p. 572.

zu einem mehrblätterigen Preiscourant eines „Laboratoire général d'oenologie", welches nebst anderem auch Färbemittel mit der beruhigenden Bemerkung „garanté sans fuchsine" erzeugt.

Diese obengenannten Pflanzenfarben bilden erwiesenermassen das eigentliche Material für die Farbfälschung, hauptsächlich ist es der Heidelbeersaft, der sich um so eher zum Weinfärben verwenden lässt, als er unbeschadet seiner Farbe auch vor der Gährung zugesetzt werden kann.

Malve und Klatschrose sind, nach eigenen Versuchen, nur geeignet, den fertigen Wein zu färben, namentlich wird erstere durch den Gährungsprocess sehr verändert, sie ändert ihren blauvioletten Ton in einen schmutzig braunen, während Klatschrosen grössere Widerstandsfähigkeit zeigen.

Durch den Gährungsvorgang vollständig niedergeschlagen wird dagegen der Farbstoff von Phytolacca decandra, die filtrirte Flüssigkeit erscheint fast farblos, die Hefezellen vollständig ungefärbt, auch dieser Farbstoff kann nur dem fertigen Weine zugesetzt werden.

Man hat auf verschiedene Weise die Erkennung eines Farbzusatzes zu führen versucht und zwar:

1. Durch die Unterschiede in dem Verhalten von reinem Wein gegen gewisse Reagentien und dem Verhalten von Farbsurrogaten gegen dieselben Reagentien.
2. Durch die dem reinen Weine nicht eigenthümlichen, den Beerenfrüchten eigenthümlichen analytisch nachweisbaren Bestandtheile.
3. Durch die verschiedenen Absorptionsspectra.

Mit den sub 1 genannten Methoden hat sich Gautier und Stierlein, neuerdings wiederum Uffelmann befasst und diese letztgenannte Arbeit, die sich im Archiv für Hygiene 1883 findet, war es, mit der ich mich zumeist beschäftigte.

In genannter Arbeit gibt Uffelmann vorerst eine Reihe gewisser Merkmale an, die wohl für den Bordeaux, mit welchem sie gemacht wurden, Geltung haben mögen, aber keineswegs eine allgemeine Geltung beanspruchen dürfen.

In den beigegebenen Tabellen ist das Verhalten einiger Weine, die sich exceptionell verhielten, zusammengestellt; — hieraus ergibt sich, wie engbegrenzt die Giltigkeit der Uffelmann'schen Reaction für reinen Rothwein ist.

So findet die Reaction mit Glycerin und Alkohol nur für die schwach gefärbten deutschen und älteren französischen Weine Gültigkeit, während die dunklen spanischen und tiroler Weine keinen schwach erkennbaren Schimmer, wie dies Uffelmann für seinen Wein angibt, sondern eine deutlich violette Flüssigkeit ergeben, die beim Ansäuern sich sehr intensiv roth färbt.

Die älteren südtiroler Weine verhalten sich gegenüber Amylalkohol wesentlich anders als die jüngeren; dasselbe Verhalten zeigten auch die spanischen Weine. Während letztere weder vor noch nach Zusatz von Säure an Amylalkohol Farbstoff abgeben, geht von jüngeren angesäuerten Weinen eine beträchtliche Farbstoffmenge in die amylalkoholische Lösung über.

In der Mitte zwischen diesen Weinen stehen hinsichlich ihres Verhaltens gegen Amylalhol einige der farbstoffreichen älteren Tiroler Weine, wie Teroldego 1885, der angesäuert etwas Farbstoff an den Amylalkohol abgibt.

Es ist daher ganz unstatthaft, aus einer Färbung des Amylalkoholes sofort auf einen fremden Farbstoff zu schliessen, ebenso wie es ganz falsch ist, anzunehmen, es müsse unbedingt Farbstoff in den Amylalkohol übergehen, sonst sei der Wein nicht echt.

Uffelmann thut dies an einer Stelle, bei Angabe der Reactionen eines mit Malven gefärbten Rothweines, und schliesst auf ihre oder die Anwesenheit von Klatschrosen oder rothen Rüben, weil kein Farbstoff in die amylalkoholische Lösung überging.

Dieses verschiedene Verhalten der Weine gegen Amylalkohol ist durch ihr Alter bedingt, während junge Weine mehr des in Amylalkohol löslichen Bestandtheiles des Weinfarbstoffes enthalten, enthalten ältere Weine weniger dieses alkohollöslichen Bestandtheiles und er kann mit der Zeit vollständig verschwinden und dann durch Salzsäure nicht mehr regenerirbar sein.

Dies steht vollständig mit den Erdmann'schen[1]) Beobachtungen und, wie wir später sehen werden, auch mit dem spectroskopischen Verhalten in bestem Einklang.

Wesentlich verschieden ist das Verhalten genannter Weine gegenüber Tannin und Gelatine. Dieses ursprünglich von Faure verwendete Reagens wendet Uffelmann neuerdings auf seinen Wein an. Während der von Uffelmann untersuchte Bordeaux

---

[1]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin. 11. p. 1870.

durch das genannte Reagens vollständig niedergeschlagen wurde und die überstehende Flüssigkeit nach dem Absetzen ganz matt rosafarben erschien, gelingt es bei den dunklen Weinen nicht, den Farbstoff auf diese Weise niederzuschlagen, selbst wenn man doppelte Mengen des Reagenzes verwendet. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist noch immer deutlich roth gefärbt; eine Ausnahme von diesem Verhalten macht blos der unseren leichten deutschen Weinen ganz ähnliche Rametzer Burgunder, auf welchen die von Uffelmann angegebenen Reactionen für einen Rothwein vollständig stimmen.

Ebenso unzuverlässig wie uncharakteristisch ist das Verhalten gegenüber Kupfersulfat. Auch dieses Reagens wandten seinerzeit Böttger und vor ihm Dietrich an. Nach dem Ersteren soll eine neunfach verdünnte Weinprobe mit $^1/_3$ seines Volumens concentrirter $CuSO_4$lösung versetzt sich entfärben, nach Uffelmann eine graublaue Färbung annehmen. Die Böttger'sche Angabe wurde nie, die Uffelmann'sche blos bei den farbstoffarmen Pfalzweinen bestätigt gefunden; die dunklen Nero, Negrara und Andere gaben tief violette, beim Kochen grüne Färbungen, ähnlich wie die reinen ebenfalls dunklen Säfte von Heidelbeere und Kirsche. Ebenso grundverschieden verhalten sich die Weine gegenüber Bleiacetat. Mit diesem Reagens gelingt es vollständig den Weinfarbstoff zu fällen, aber während die Niederschläge bei dem Bordeaux Uffelmann's grau gefärbt sind, sind sie, wie aus der Tabelle ersichtlich, bei den Tiroler Weinen blau bis blaugrün, bei den spanischen Weinen blattgrün.

Reiner Bordeaux und wiederum unsere deutschen farbarmen Weine geben mit Bleiacetat — es ist gerathen hier immer basisches zu verwenden — die charakteristische schiefergraue Färbung, die dunklen Weine geben mit dieser Reagens dagegen Färbungen, die von denen der reinen Farbsäfte — mit einer einzigen Ausnahme — nicht sehr wesentlich differiren.

Reiner Heidelbeersaft fällt mit grünblauer, Kirschsaft mit prächtig blauer, Malvenfarbstoff mit grüner, Phytolacca dagegen mit hochroth-violetter äusserst charakteristischer Farbe nieder.

Für die erstgenannten drei Farbsäfte hat der Bleiniederschlag nur eine untergeordnete Bedeutung, er kann, und auch dies mit sehr grosser Vorsicht, nur für den Nachweis einer Verfärbung dienen, wenn solche an Weisswein vorgenommen wurde. Für den Farbstoff der Phytolacca bildet er ein sehr werthvolles Erkennungsmittel, selbst dann brauchbar, wenn neben dem Farbsurrogat viel reiner Roth-

weinfarbstoff zugegen ist. In welchem Grade die Filtrate der Bleiacetat-Niederschläge für den Nachweis von Theerfarbstoffen Bedeutung haben, wird im nächsten Abschnitt erläutert, hier sei blos die Thatsache festgestellt, dass sie nur für eine Erkennung von Kermesfarbstoff, keinesfalls aber für andere der bis jetzt betrachteten Pflanzenfarben bei gleichzeitiger Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff dienen können.

Uffelmann glaubt das Vorhandensein von Heidelbeersaft im Weine nachweisen zu können, wenn der angesäuerte Wein mit Aether geschüttelt diesen gelblich färbt und dann der Aether an eine 5 % Schwefelsäure rosarothe Farbe abgibt. Diese Reaction gelangte sowohl mit reinem Heidelbeersaft als auch mit einer Reihe garantirt reiner Weine zur Ausführung; es zeigte sich hiebei die Thatsache, dass nicht nur Heidelbeersaft, sondern auch Weine diese Reaction zeigen. So resultirte aus Teroldego 1887, 1886, 1885 und 1884 ein ätherisches Extract, welches mit conc. Schwefelsäure gelb bis gelbbraun gefärbt war und bei Zusatz einiger Tropfen Wasser rosaroth wurde. Es hat sehr den Anschein, als ob diese Reaction mehr mit den Aether löslichen Extractstoffen, als mit dem Farbstoffe zu thun hätte. Sie ist übrigens für eine sichere Erkennung ebensowenig geeignet, wie die Verschiedenheit der Färbungen, welche die amylalkoholische Schicht gegenüber Ammoniak, Ammoniakwasser, Kalkwasser zeigt, und welche nach Uffelmann für die einzelnen Farbstoffe ebenfalls charakteristisch sein soll. So wird, wie aus den am Schlusse mitgetheilten Uebersichtstabellen I, II und III ersichtlich, die amylalkoholische Schicht des reinen Teroldego blaugrün, nach längerem Stehen blattgrün; dasselbe gilt für Nero 1887 und Negrara 1887; wiederum macht Rametzer Burgunder von diesem Verhalten eine Ausnahme.

Auf Seite 478 der Arbeit von Uffelmann[1]) heisst es: „Es erweckt den Verdacht auf Anwesenheit von Malvenfarbstoff, wenn ein mit Wasser verdünnter Rothwein mit HCl rosaroth bis Johannisbeerroth wird und doch an Amylalkohol keinen Farbstoff abgibt; in solchem Falle besteht nur noch die Möglichkeit, dass der Farbstoff rother Rüben oder derjenige der Klatschrosen benutzt wurde.“

Der Verfasser geht hiebei von der vollkommen erwiesenen Thatsache aus, Malvenfarbstoff sei in Amylalkohol unlöslich und

---

[1]) Archiv für Hygiene 1883.

jeder Wein gebe an Amylalkohol Farbstoff ab. Letzteres trifft, wie bereits erwähnt wurde, nur dann zu, wenn der Wein kein zu alter war.

Ueber das Grenzalter selbst lässt sich begreiflicher Weise keine genaue Angabe machen, dieses steht mit dem Typus des Weines im engsten Zusammenhange.

Die anderen von Uffelmann vorgeschlagenen Reactionen mit Aetzbarytlösung, Schwefelammon, Alaun, sowie die grössere Widerstandsfähigkeit der Farbzusätze gegenüber HNO_3, welche reinen Wein rasch zerstören soll, während Heidelbeersaft länger der oxidirenden Wirkung widersteht, sowie alle Reactionen, die sich auf Farbenänderungen beziehen, welche gewisse Reagentien hervorrufen, und auf welche die Gautier'schen, Stierlein'schen und Uffelmann'schen Arbeiten basiren, seien hier mit den Worten eines erfahrenen Sachverständigen, „Nessler", kritisirt:

„Sowohl die Farbenänderungen bei Zusatz einer Menge von Reagentien zum Weine, als auch die raschere oder langsamere Oxydation des Farbstoffes durch conc. Salpetersäure wird nicht durch die Verschiedenheit des Farbstoffes, sondern durch das Vorhandensein von mehr oder weniger Extractivstoffen aus Kämmen, Kernen und trockenen Beeren, sowie durch mehr oder weniger zersetzten Farbstoff, nicht aber durch die Verschiedenheit des ursprünglichen Farbstoffes bedingt."

Von diesem Standpunkte ist auch eine Reaction zu beurtheilen, die einigen Schein für ihre Sicherheit hat, bei gründlicher Untersuchung sich aber ebensowenig als verlässlich erweist — die Herz'sche [1]) Brechweinsteinreaction.

Wenn man die grossen Farbencontraste beobachtet, die sich zwischen unseren deutschen Weinen bei Zusatz einer, nach den Vorschriften ihres Verfassers bereiteten, Brechweinsteinlösung und einer eben so behandelten Heidelbeersaftlösung geltend machen, ist man für den ersten Augenblick geneigt, dieser Methode Vertrauen entgegen zu bringen.

Daher kommt es wohl auch, dass Nakama, der, wie aus seiner Veröffentlichung ersichtlich, mit demselben Material arbeitete wie Herz, dieses Verfahren als sicher und bis zu einem gewissen Grade

---

1) Chem. Ztg. 1886. p. 968.

als zutreffend hinstellt; er ist allerdings so vorsichtig anzugeben, diese Reaction werde nur so lange brauchbar bleiben, bis sich ein Naturwein finde, der die gleiche Reaction zeige.

Dieser oder besser gesagt diese Naturweine haben sich auch thatsächlich gefunden. Sämmtliche mir zu Gebote gestandenen Tiroler Weine, auch hier wiederum den Rametzer Burgunder ausgeschlossen, geben gleiche Reactionen wie Heidelbeersaft.

Die hierüber angestellten Parallelversuche, dermassen vorgenommen, dass gleiche Mengen verdünnten Rothweines einmal mit einem reinen Wein, das andere Mal mit Heidelbeersaft versetzt wurden, ergaben folgendes Resultat:

Die Herz'sche Brechweinsteinprobe ist für die Tiroler Weine

unbrauchbar: Teroldego,
Marzemino,
Tischwein,
Negrara,
Nero,
Aragon,
Huesca,
Rioja,
Ordinario;

zweifelhaft: Roth Special,
Roth Tischwein,
Bordeaux 1887,
Burgunder 1887;

im Sinne ihres Verfassers: Kallstädter,
Gräfenhauser,
Rametzer Burgunder,
Schalksberger,
Leisten,
Hörsteiner.

Hieraus ist ersichtlich, wie leicht auf Grund dieser Angabe selbst reine Weine verdächtigt werden können, anderseits wie leicht ein Heidelbeerzusatz unbemerkt bleiben kann.

Als gute Orientirungsprobe, keineswegs als eine Reaction im chemischen Sinne, ist das eigenthümliche Verhalten der Farbsäfte gegen Alkalien zu benutzen, wenn es sich um Verfärbung von Weisswein handelt.

Während Heidelbeerwein bei Zusatz einer Messerspitze voll Aetzkalk eine tiefblaue lang anhaltende und erst nach geraumer Zeit eintretende Farbe zeigt, schlägt Malvenwein sofort in grün um. Das Ende aller Vorgänge ist stets das gleiche; ihr rasches oder weniger rasches Aendern der Farbe ist ein Fingerzeig für die Anwesenheit eines Farbsurrogates.

All' diesen, eine Verschiedenheit von Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff voraussetzenden, Ansichten gegenüber steht die Meinung Andre's, der Wein- und Heidelbeerfarbstoff für identisch hält, wiewohl Vogel auf Grund des spectroskopischen Verhaltens dies bestreitet.

Gautier hat in einem Citronensäuregehalt der Heidelbeere, Medicus in einem Mangangehalt derselben eine Verschiedenheit der beiden Farbstoffe anzunehmen geglaubt und beide Forscher haben den Vorschlag gemacht, die Anwesenheit von Citronensäure und Mangan zu einem Beleg für die Verfälschung zu erheben.

Auf die Anwesenheit von Citronensäure im Wein eine sichere Methode zu gründen, geht so lange nicht gut an, so lange nicht Methoden quantitativer Genauigkeit existiren.

Sicherer als Citronensäure kann Mangan im Wein bestimmt werden, für welches eine Reihe vortrefflicher Methoden existiren.

Die Angaben über den Mangan im Weine sind äusserst spärliche, so fand Neubauer[1]) als Maximalwerthe in Weinaschen 0,387 % Mn_3O_4. Crasso[2]) in:

Meissener Trauben . . .	2,72 %	Mn_3O_4
Clevner unreif	0,82 %	„
„ reif	0,75 %	„

Ostermeier[3]) gibt den Gehalt an Mangan zu $^1/_{35}$—$^1/_{40}$ des Phosphorsäuregehaltes an; weiters gibt Maumené[4]) eine Analysenreihe von Weinen verschiedener Länder, deren Mangangehalt ein sehr schwankender ist.

Hiemit ist unsere Kenntniss über diese Frage erschöpft.

---

1) Repert. fur anal. Chemie 1885. p. 60.
2) ibid.
3) Repert. für anal. Chemie 1883. p. 123.
4) Comptes rendus 1884. Tome 98. pages 845 et 1056.

Es erschien nothwendig, auch in dieser Richtung Versuche anzustellen und die zu Gebote stehenden Weine auf ihren Gehalt an Mangan zu prüfen.

Die beigegebene Tabelle IV enthält die gewonnenen Resultate.

Aus den erhaltenen Zahlen wird ersichtlich, dass auch diese Bestimmung keine zuverlässige ist, wenn man die von Kayser[5]) und Medicus[6]) gegebenen Zahlen für den Mangangehalt der Heidelbeeren vergleicht.

Kaiser . . . . 1,37 % MnO
Medicus . . . 0,0163 % Mn_3O_4.

Der schwankende Mangangehalt ist jedenfalls eine Folge der Beschaffenheit des betreffenden Bodens.

Ein eigenthümliches Verhalten, welches Anfangs zu einem Nachweis der Pflanzenfarben dienlich schien, zeigen diese bei Einwirkung nascirenden Wasserstoff's, der sie vollständig entfärbte und deren entfärbte Lösungen sich beim Stehen an der Luft wieder rasch röthen.

Dieses für Malven und Klatschrosen sehr charakteristische Verhalten hat für Heidelbeersaft nicht mehr volle, für Phytolacca keine Giltigkeit mehr. Während die beiden erstgenannten Farbsäfte durch Zink und Salzsäure vollständig entfärbt werden, sich aber beim Filtriren ausserordentlich schnell wieder färben, werden entfärbte Heidelbeer- und Kirschsäfte schwach gelbroth; Phytolacca und der Farbstoff der rothen Rübe ändern, einmal entfärbt, ihr Aussehen nicht wesentlich.

Aehnlich wie Heidelbeersaft verhalten sich die Bordeaux und Pfalzweine; ähnlich wie Malve die Tiroler Weine, von denen einige nach der Entfärbung ein blaues bis violettes Filtrat lieferten, welches angesäuert sich röthete. Aber auch dieses Verhalten ist, wie ersichtlich, zu einem sicheren Nachweis von Pflanzenfarben eben so wenig geeignet, wie alle bis jetzt genannten Vorschläge, den Bleiniederschlag für Phytolacca ausgenommen.

---

5) Kayser. Repert. für analyt. Chemie 1883. p. 183, 291, berechnet als MnO in Heidelbeersaft:

I. 0,005 %, III. 0,006 %,
II. 0,008 %, IV. 0,034 %.

6) Medicus. Rep. für anal. Chemie 1884. p. 63, berechnet als Mn_3O_4 in Heidelbeerwein:

I. 0,0163 %, III. 0,0164 %,
II. 0,0443 %, IV. 0,0281 %.

Wie sehr viel Einfluss andere Bestandtheile der Pflanze auf den Farbstoff ausüben, wie leicht Farbenänderungen von Roth bis Blau mit Hilfe geringer Mittel, die der Pflanze überall zu Gebote stehen, ins Werk gesetzt werden, möge nachstehende einer in letzter Zeit erschienenen Studie entnommene Tabelle illustriren.

A. Hansen. **Die Farbstoffe der Blüthen und Früchte.** Würzburg 1884.

Es gehen über in	Roth	Violett	Blau.
Roth		Durch Eisensalze und kleine Mengen Na_2HPO_4	Durch grössere Mengen Na_2HPO_4
Violett	Durch Säuren HCl, H_2SO_4 organische Säuren		Durch Na_2HPO_4
Blau	Durch Säuren	Durch Spuren von Säuren, z. B. Apfelsäure	

Anderseits zeigt dieselbe auch, welche Bedeutung all' diejenigen Methoden besitzen, die auf Farbenunterschiede gestützt sind und grosse Anforderungen an einen entwickelten Unterscheidungssinn zwischen blaugrün und grünblau, carmoisin und Johannisbeerroth etc. stellen.

IV. Methoden zur Erkennung einer Verfälschung mittelst Theerfarben.

Die Kommission im k. deutschen Gesundheitsamte, welche zur Berathung einheitlicher Methoden für die Weinanalyse zusammengetreten war, hat im Kapitel „Farbstoffe" eine Methode aufgenommen, der die ursprünglich Falieres'sche Methode zu Grunde lag. Dieser Vorschlag war der erste, welcher auf seine Verwendbarkeit näher untersucht wurde. Hiezu wurden je 100 ccm verdünnten Rothweines mit circa 1 $^1/_2$ ccm einer 0,2 g Farbstoff in 100 g Wasser enthaltenden Farblösung versetzt und nach der gegebenen Vorschrift behandelt.

Die Wollprobe zeigte sich in folgenden Fällen gefärbt:

a) ohne Ammoniakzusatz b) mit „	Fuchsin
a) ohne Ammoniakzusatz b) mit „	Saffranin,
a) ohne Ammoniakzusatz b) mit „	Chrysoïdin,

während sie bei Verwendung folgender Farbstoffe ungefärbt blieb: Fuchsin S, Ponceau G — GF, R, RR, Roccellin, Coccinin.

Die letztgenannten Farbstoffe, welche mit Ausnahme des Fuchsin S einem Rosanilinderivat zur Gruppe der Azofarbstoffe gehören und meistens als Sulfosäuren Verwendung finden, entziehen sich nach dieser Methode vollständig der Erkennung. Seit ihrem Entstehen (Griess 1878) bildet die Fabrikation dieser Farbstoffe einen der wichtigsten Zweige der Farbindustrie; der ungleich schwierigere Nachweis gegenüber dem vielverschrieenen, vielverfolgten Fuchsin, für welches eine grosse Zahl trefflicher Methoden bestand, bahnte diesen Farbstoffen jedenfalls auch den Weg in die Hände des Weinpantschers.

Mit dem Nachweis dieser Farbstoffe ist heute mehr zu rechnen, als mit dem des Fuchsins, welches in seinem Verwandten Fuchsin S einen Rivalen erhalten hat, der es, wenigstens aus der hier betrachteten Verwendung verdrängte. Dieses Fuchsin S oder Säurerubin ist das Natriumsalz der Rosanilinsulfosäure und durch seine *Unlöslichkeit* in Aether von dem gewöhnlichen Fuchsin verschieden.

Wendet man bei sonst genauer Einhaltung der Vorschrift als Vehikel Amylalkohol an, so gelingt es leichter sowohl die Azofarben als auch das Säurefuchsin neben reinem Weinfarbstoff zu entdecken. Schüttelt man Wein mit Amylalkohol, so geht gleichzeitig mit dem etwa vorhandenen Theerfarbstoff, namentlich bei jungen und farbstoffreichen Weinen, auch etwas Weinfarbstoff mit in Lösung, welcher die Ausfärbung auf Wolle beeinträchtigen kann.

In diesem Falle ist es gerathen, die amylalkoholische Schicht abzuheben, mit Wasser auszuschütteln, welches vorhandenen Theerfarbstoff aufnimmt und die wässerige Lösung des Farbsurrogates weiter zu prüfen. Einen anderen Theil der amylalkoholischen Ausschüttlung übersättigt man tropfenweise mit Ammoniak und beobachtet die Farbenumschläge, die hiebei eintreten. Schlägt die ursprünglich rothe

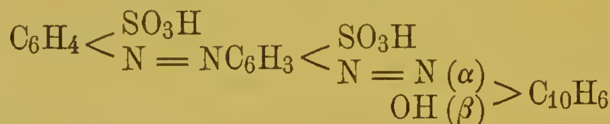
Lösung nicht sofort in blau, blaugrün, bei Zusatz grösserer Mengen von Ammoniak in grün um, bleibt sie roth, so hat man es zweifellos mit einem fremden Farbstoff zu thun.

Die ungleichen Löslichkeitsverhältnisse gewisser Farbstoffe machen es nöthig, stets sowohl den reinen Wein, den angesäuerten und den alkalischen mit Amylalkohol auszuschütteln; eine Röthung des Amylalkohols im letztgenannten Falle gibt absolute Gewissheit über die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes.

Herz[1]) und Arata[2]) haben den Vorschlag gemacht, die alkoholischen Filtrat-Ausschüttlungen, oder wie Arata angibt, die Ausschüttlungen dieser mit Wasser in einer Porcellanschaale langsam eindunsten zu lassen und die Rückstände mit concentrirter Schwefelsäure, conc. Salzsäure, conc. Natronlauge zu behandeln und aus den Farbenwandlungen, welche die Rückstände beim Betupfen mit diesen Reagentien erleiden, die Gruppe, der der verwendete Farbstoff angehörte, zu bestimmen. Die Farbenänderung der Rückstände, beim Betupfen mit conc. Schwefelsäure, erlaubt in manchen Fällen allerdings einen Schluss auf die Constitution und Gruppe der Farbstoffe. So ist für die Tetraazofarbstoffe die Regel aufgestellt worden:

1. Farbstoffe, welche nur in den Benzolkernen Sulfogruppen enthalten, lösen sich in conc. H_2SO_4 mit grüner Farbe.

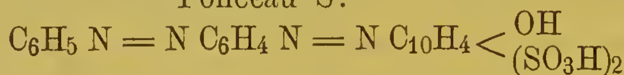
Biebricher Scharlach:



$$C_6H_4 < {SO_3H \atop N = NC_6H_3} < {SO_3H \atop {N = N\ (\alpha) \atop OH\ (\beta)}} > C_{10}H_6$$

2. Farbstoffe, welche die Sulfogruppe nur im Naphtol enthalten, werden durch conc. H_2SO_4 roth oder violett.

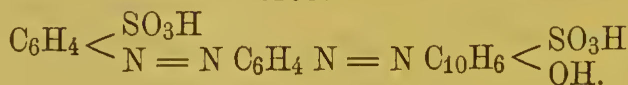
Ponceau S:



$$C_6H_5\ N = N\ C_6H_4\ N = N\ C_{10}H_4 < {OH \atop (SO_3H)_2}$$

3. Dagegen werden die Farbstoffe beim Zusatz von conc. H_2SO_4 blau, wenn sie sowohl im Benzolkern als auch im Naphtol Sulfogruppen erhalten.

Croceïn:



$$C_6H_4 < {SO_3H \atop N = N\ C_6H_4\ N = N\ C_{10}H_6} < {SO_3H \atop OH.}$$

---

[1]) Repert. für analyt. Chemie. 1886. p. 650.

[2]) ibid. 1887. No. 17.

Eine so weit gehende Präcisirung ist jedoch nicht immer durchführbar und erfordert eine eingehende Kenntniss der Farbenindustrie, welche mit jedem Tage neue Producte fördert, deren Zusammensetzung nicht gleich der Oeffentlichkeit preisgegeben wird, und sie dehnt die Untersuchung, wenn diese zu einem sicheren Schluss führen soll, ungebührlich lange aus. Aber auch von einem anderen Gesichtspunkte betrachtet, geht es nicht gut an, die Gruppe, der der verwendete Farbstoff angehörte, jedesmal genau zu bestimmen. Wenn statt eines Färbemittels ein Gemisch zweier oder mehrerer angewendet wurde, oder wenn die braunen Zersetzungsproducte des reinen Weinfarbstoffes beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure in dem Falle, wo die amylalkoholische Ausschüttlung eingedunstet wurde, vorwiegen, ist es aus naheliegenden Gründen nicht möglich, aus der Farbenänderung einen sicheren Schluss auf die Farbstoffgruppe zu ziehen. Mit der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer Farbstoffe müssen wir aber erwiesener Massen rechnen, denn all' die in Rouen, Bordeaux, Narbonne, Montpellier verkauften Droguen: Colorine, Caramel etc., sind nicht einfache Färbemittel, sondern Gemische mehrerer Farbstoffe, sowohl vegetabilischer als auch künstlicher Natur.

Es gelang leicht, namentlich nach Arata's Angabe, den Amylalkohol auch noch mit Wasser auszuschütteln, die Anwesenheit von Theerfarbstoffen, schwieriger dagegen die Gruppe derselben zu bestimmen.

Eine Trennung des Weinfarbstoffes von beigemengtem Theerfarbstoff gelingt auch vermittelst verschiedener Metalloxyde, welche Wein- und Pflanzenfarben wahrscheinlich in Form eines Lackes niederschlagen, eine Reihe von Theerfarbstoffen nicht aufnehmen und sie im Filtrate erkennen lassen.

Als für diese Zwecke vorgeschlagen sind Bleioxyd, Bleidioxyd, Braunstein, Eisenoxydhydrat und Quecksilberoxd zu nennen, doch ist diese Trennung nicht bei sämmtlichen Theerfarbstoffen erreichbar und nicht für alle Metalloxde gleich scharf.

Nach eigenen Versuchen ist der Cazeneuve'schen Methode[1]) vor den anderen der Vorzug zu geben, da diese selbst für dunkelste Weine und Farbsäfte zutrifft, allen Farbstoff niederschlägt und wenig Theerfarbstoff zurückbehält.

---

[1]) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genussmittel. 1886. p. 80.

Bleioxyd[1]) und Bleidioxyd oder als Gemenge beider Oxyde angewendet, war für dunkle Weine nicht tauglich. Es wurde in 26 Fällen verwendeter reiner Weine kein farbloses Filtrat erhalten, während Quecksilberoxyd stets bei Anwendung reiner Weine ein durchaus klares ungefärbtes Filtrat lieferte. Bei Anwendung dieses Metalloxydes ist auch die gelbe Farbe der Braunsteinfiltrate vermieden, welche bei dunklen Weinen sogar gelbbraun wird und leicht zu Täuschungen Anlass geben kann.

Die Cazeneuve'sche Methode, für Fuchsin S am besten geeignet, eignet sich auch für andere Sulfosäuren, welche ihr Verfasser angibt, denen noch folgende Farbstoffe beizufügen sind: Congoroth, Amarantroth, Orseilleextract J und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur. Sie gewinnt viel an Sicherheit, wenn man stets zwei Proben neben einander macht, eine durch Schütteln in der Kälte, die andere nach einmaligem Aufkochen, sodann absetzen lässt und durch ein angefeuchtetes drei bis vierfaches Filter filtrirt. Ein trübes, grau gefärbtes Filtrat zeigt, dass man zu wenig geschüttelt aufgekocht oder zu wenig lang absetzen gelassen hat, keineswegs aber ist diese Erscheinung schon als eine Folge einer Verfälschung zu betrachten, ebenso wenig zeigt eine Röthung des Filtrates beim Ansäuern schon eine Fälschung an.

Dagegen ist die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes als erwiesen zu betrachten, wenn das Filtrat vollkommen klar, aber gefärbt roth, rosa rothgelb erscheint.

Dass man mit dem Filtrate die Specialreactionen für Theerfarben, vor Allem das Verhalten gegen Säuren und Alkalien prüfen muss, sowie bei schwach gefärbten Filtraten durch Versuche in grösserem Massstabe sich Sicherheit schaffen kann, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung. Bei genauer Einhaltung der von Cazeneuve gemachten Angaben mit Berücksichtigung dieser kleinen Modification ist diese Methode für die angegebenen Sulfosäuren recht empfehlenswerth.

Kayser[2]) hat die Anregung gegeben, die Trennung der Theerfarben von Wein- und Pflanzenfarben — es ist hier speciell auf die beiden Fuchsine Rücksicht genommen — mittelst Thierkohle vorzunehmen.

---

1) Vierteljahresschrift für Nahrungs- und Genussmittel. 1886. p. 81.
2) Repert. für analyt. Chemie. 1881. 131.

Ihre Anwendung gab zu folgenden Erfahrungen Veranlassung: Die Entfärbung selbst der tiefgefärbtesten Weine und Farbsäfte gelingt am besten, wenn man zu der zu entfärbenden siedendheissen Lösung, nachdem der grösste Theil ihres Alkoholes vertrieben ist, in kleinen Portionen wirksame, grob gepulverte Thierkohle so lange einträgt, bis die Blasen der stark schäumenden Flüssigkeit keine Färbung erkennen lassen und filtrirt.

Aus der bei 80 ⁰ getrockneten Kohle ist man weder durch Alkohol, noch Alkoholäther, noch sonst ein Lösungsmittel, Wein- oder vegetabilischen Farbstoff zu extrahiren im Stande. War jedoch neben diesen Fuchsin oder Fuchsin S gleichzeitig zugegen, so geht beim Kochen ein Theil dieser Farbstoffe in die alkoholische Lösung über und kann darin mit Leichtigkeit als solches erwiesen werden.

Merkwürdigerweise gelingt es nicht Azofarbstoffe — es wurden verschiedene Ponceau's sowie Chrisoïdin angewendet — der Thierkohle zu entziehen; gegen diese Farbstoffe hat Thierkohle eine scheinbar so grosse Attraction wie gegen die vegetabilischen.

Parallelversuche zwischen dieser und der Cazeneuve'schen Methode hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit ergaben für letztere Methode ein günstigeres Resultat. Dabei fällt ihre grössere Anwendbarkeit ebensosehr ins Gewicht, wie ihre rasche Ausführbarkeit. Wenn es sich um eine rasche Orientirung und nicht zu geringe Mengen Theerfarbstoff handelt, so vermag die schon in Kürze berührte Arata'sche Methode ein recht befriedigendes Resultat zu liefern, zumal wenn von einer Gruppenpräcisirung Abstand genommen wird.

Dieser Abschnitt der betreffenden Abhandlung konnte aus schon erörterten Gründen nicht bestätigt werden, es klingt auch stark unglaublich, wenn nach ein paar kaum deutlichen und keinesfalls ausreichenden Farbenreactionen der stricte Beweis geliefert wird, der verwendete Farbstoff sei Ponceau RRR oder Tropäolin OO gewesen!

Selbst die dunkelsten Weine sind nicht im Stande, die Wolle dermassen intensiv zu färben, als es selbst geringe Mengen Theerfarbstoff thun. Schon hieran, sowie an den weiteren von Arata gegebenen Reactionen, dem Behandeln mit conc. Schwefelsäure, dem Ausschütteln mit Amylalkohol und Wasser, der Färbung der Wolle beim Betupfen mit Ammoniak, wird man die Anwesenheit von Theerfarben entnehmen.

Es erscheint auch gerathen, das Waschwasser der Wolle nach einer hinreichenden Concentration durch Uebersättigen mit Ammoniak auf seine Farbenänderung zu prüfen. Rein grüne Färbung der Wolle und des Waschwassers, wenn sie alkalisch gemacht wurden, sind Zeichen reinen Materiales. Trotzdem kann es vorkommen, dass geringe Mengen fremden Farbstoffes übersehen werden, man muss aber stets die Thatsache erwägen, dass mit geringfärbekräftigem Material dem Fälscher nicht gedient ist. Nicht nur mit dem Auge des Analytikers, sondern auch ein wenig vom „kaufmännischen" Standpunkte müssen diese Fragen betrachtet werden.

Die sehr interessante Hefeprobe von Carpenne[1]) wurde neben den Versuchen über die Verwendbarkeit der Arata'schen Methode einer Prüfung unterzogen und hiebei sehr schwankende Resultate erhalten. Mit einer von einer Erlanger renommirten Brauerei bezogenen Hefe, die ganz nach Carpenne's Vorschrift gereinigt wurde, gelang es nicht sichere Anhaltspunkte zu erhalten, ein Theil der Hefezellen war schwach, der bei weitem grössere Theil ganz ungefärbt.

Ein zweiter Versuch wurde mit einer Hefe angestellt, welche längere Zeit unter Würze gestanden hatte; die hier erhaltenen Resultate waren überraschend gute. Aus Fuchsinlösungen absorbirte die Hefe nahezu allen, aus einer Methylviolettlösung und einer ganzen Reihe Ponceaulösungen allen Farbstoff, eine helle, klare Flüssigkeit zurücklassend und sich kenntlich färbend.

Pflanzenfarben, soweit sie für unsere Zwecke in Betracht kommen, färben Hefezellen nicht.

Dem von Curtmann[2]) gebrachten Vorschlag, die Isonitril-reaction zum Nachweis von Theerfarben im Weine zu benützen, wurde durch eine Reihe von Versuchen Rechnung getragen. Derart befriedigende Resultate wie sie Curtmann und sein Schüler Haas erhalten haben, kamen bei eingehender Prüfung dieser Methode nicht zu Tage.

Nach den Angaben Curtmann's gelingt diese Reaction sowohl mit Rosanilinen, als auch mit Azofarbstoffen und wird durch das Bouquet der Weine nicht beeinträchtigt.

---

[1]) Archiv der Pharm. XXV. p. 832.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1887. p. 555.

Für die Abkömmlinge des Triphenylmethans mag die Reaction ohne Weiteres zutreffend sein, da diese primäre Amine enthalten; für diejenigen Azofarbstoffe, welche mit Zuhilfenahme secundärer Amine hergestellt werden, dürfte sie aber nicht ohne Vorsicht aufzunehmen sein, da secundäre Amine bekanntlich die Isonitrilreaction nicht zeigen. Dieselbe zu bestätigen gelang weder in dem einen noch in dem anderen Falle.

Auch nach der Herz'schen[1]) und nach der Methode von Holtermann de Rego[2]) wurde zu arbeiten versucht, aber mit wenig günstigem Erfolg. Es geht bei den meisten dieser Methoden für die Erkennung fremder Farben im Weine nicht immer an, den Fehler zu ermitteln, da vielen jede wissenschaftliche Basis fehlt, sie rein empirisch auf diese Weise „erfunden" werden, dass mit Hilfe einiger Farbstofflösungen Wein gefärbt wird und mit diesem Material so lange Versuche angestellt werden, bis zwei oder drei Beobachtungen übereinstimmen.

Bei dieser Uebereinstimmung selbst spielt schon subjective Anschauung und die leicht erklärliche Sympathie zu seinem eigenen Geistesproduct eine verhängnissvolle Rolle. Auch unter abnormen Verhältnissen die „neuerfundenen" Methoden zu prüfen, wird leider in den meisten Fällen unterlassen.

Nach einer dieser Methoden wurden zwei Weine zu untersuchen versucht, die von befreundeter Seite mit folgendem Material gefärbt wurden.

I. Rothwein: Heidelbeersaft, Klatschrosen, Fuchsin,
II. „ Hollunderbeeren, Ponceau, Fuchsin.

Es gelang blos, die Anwesenheit von Fuchsin zu constatiren.

Auf Grund der gewonnenen Erfahrung muss darauf hingewiesen werden, dass die seinerzeit von der deutschen Reichscommission vorgeschriebene Prüfungsmethode auf Theerfarben als unzulänglich zu bezeichnen ist und ihr lediglich der Name: „Prüfung auf Fuchsin" beigelegt werden sollte.

Thatsächlich eignet sich die Methode blos für diesen Farbstoff und seine gleichconstituirten Verwandten. Dem jetzigen Stand der

---

[1]) Repert. für anal. Chemie 1886. p. 650.
[2]) Dasselbe p. 505.

Farbindustrie entsprechend, muss eine Reihe von Methoden gleichzeitig angewendet werden. Dass auch diese, bei den täglichen Fortschritten der Wissenschaft bald nicht mehr ausreichen werden und sich nur auf die jetzt gebräuchlichen rothen Farben beziehen können, liegt auf der Hand.

In welcher Weise ein Nachweis von Theerfarbstoffen geführt werden soll, um eine Rücksichtnahme auf alle bis jetzt bekannten und verwendeten künstlichen Farbstoffgruppen zu ermöglichen, soll in einer Schlussbetrachtung ausführlich erörtert werden.

V. Optische Prüfungsmethoden.

A. Für den Nachweis vegetabilischer Farbstoffe.

Die Untersuchungen Sorby's über das Alter portugiesischer Weine, die mit Hilfe des Spectralapparates geführt wurden, haben Letzteren in die Frage der Weinprüfung eingeführt.

Durch diese Untersuchungen angeregt, hat Vogel[1]) Anfangs in einer Reihe loser[2]), später in seinem trefflichen Werke: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe“[3]), zusammengestellter Beobachtungen diesem Gegenstande neuerdings Aufmerksamkeit geschenkt und an den Namen Vogel's knüpft sich die Frage der Einführung des Spectralapparates für Zwecke der Weinuntersuchung auf das Engste.

Diese Veröffentlichungen, sowie eine letzthin erschienene Arbeit[4]) desselben Autors, ferner eine gleichfalls für die Einführung des Spectralapparates eintretende Arbeit Uffelmann's: „Spectroskopisch hygienische Studien“[5]) gaben zu einer ausgedehnten Experimentaluntersuchung Veranlassung, deren Ergebnisse die folgenden sind:

Für diese spectroskopischen Untersuchungen wurde ein Kirchhoff'scher Spectralapparat mit Millimeterscala, als Lichtquelle eine Gaslampe benutzt. Um rasche und unter gleichen Bedingungen geführte Beobachtungen zu ermöglichen, ist dem Spectralapparat ein sehr sinnreicher Schlittenapparat beigegeben, wie er zu diesen Zwecken

---

[1]) Vogel: Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Nördlingen 1877.
[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1875. p. 1246.
[3]) Ebenda. 1876. p. 1907.
[4]) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Berlin 1888.
[5]) Archiv für Hygiene 1883.

im physikalischen Institute der Universität Erlangen Verwendung findet und dessen Stellung zum Apparat aus der beigegebenen Zeichnung (Tafel XVIII) ersichtlich ist.

In der Führung *F* lässt sich ein Schlitten verschieben, auf den die Absorptionströge *t* gestellt wurden. Durch Leisten *L*, welche gleichzeitig mit ihnen in eine Furche gestellt wurden, wurden sie in dieser festgeklemmt. Ein verticales mit sechs kreisrunden Oeffnungen versehenes geschwärztes Messingblech *M* liess nur die Strahlen auf den Spalt des Spectroskopes fallen, welche die absorbirenden Körper passirt hatten, fing aber diejenigen Strahlen ab, welche nur durch die Glastheile des Troges gegangen waren. Den Schlitten konnte man mittelst der Kurbel *K* vor dem Spalt vorbeiziehen; eine kräftige Einschnappfeder hielt ihn unter hörbarem Geräusch fest, sobald der Mittelpunkt eines Troges sich gerade vor dem Spalt befand. Die Breite der oben erwähnten Furche war so gewählt, dass drei Tröge hintereinander aufgestellt werden konnten, dass man also dieselbe Lösung in der einfachen, doppelten und dreifachen Schicht untersuchen konnte. Die Absorptionströge bestanden aus einer Glasplatte, in deren Mitte ein kreisrundes Loch gebohrt war, von dem aus nach der einen Trogkante ein Schlitz gegen den Rand ging. Auf diese Glasplatte wurden zu beiden Seiten andere Glasplatten vermittelst Hausenblase gekittet. Dadurch, dass alle durchbohrten Glasplatten aus derselben Spiegelglasplatte von 4 mm Dicke hergestellt waren, hatten alle absorbirenden Schichten dieselbe Dicke. Um sowohl Minimal- als auch Maximalabsorption beobachten zu können, wurde jeder Wein im ursprünglichen und verdünnten Zustande, beidesmal sowohl angesäuert als auch schwach alkalisch gemacht, untersucht.

Eine, für den Vergleich der gewonnenen Resultate, nothwendige jedesmalige Intensitätsbestimmung geschah auf colorimetrischem Wege mit Hilfe des Wolff'schen Colorimeters [1]).

Für die nothwendigen Intensitätsbestimmungen der Weine sind bereits mehrfach Vorschläge gemacht worden.

So will Robinet [2]) den Sailleron'schen Weinfarbmesser angewendet wissen; Studner jun. [3]) durch Citirung in Rade's

[1]) Dingler polyt. Journal 236, 1880 und Chem. Ztg. 1880. p. 47.
[2]) Oenolog. Jahresbericht 1879. p. 156.
[3]) Zeitschrift für anal. Chemie 1881. p. 459.

internationaler Farbentafel die Farbenintensität bestimmen; Mach[1]) zum Vergleiche eine Lösung von 0,1 g chemisch reinen salzsaueren Rosanilins in 1 Liter Wasser; Weigert[2]) eine Mischung von Kupfersulfat, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat benützen.

Die Anschaffung der beiden erstgenannten Apparate zu umgehen, die Darstellung complicirter oder constanter Lösungen zu vermeiden, wurde als Vergleichsflüssigkeit die jeden Augenblick beschaffbare stets gleichbleibende 30 % Cobaltnitratlösung benützt, mit welcher wie folgt verfahren wurde:

In den graduirten (100 ccm) Cylinder No. 1 des Wolff'schen Colorimeters wurden 50 ccm Wein gethan, oder wenn dunkle Weine vorlagen, blos 20—30 ccm, in den Cylinder No. 2 die Vergleichsflüssigkeit, von welcher tropfenweise durch den am Apparat befindlichen Hahn so lange Flüssigkeit abgelassen wurde, bis das Gesichtsfeld gleich gefärbt erschien. Die abgelesenen Cubikcentimeter ergaben ein Vergleichsmaass der Weinintensitäten.

Das Einstellen auf gleiche Intensität aller Weine wurde dermassen bewerkstelligt, dass umgekehrt 50 ccm Kobaltnitratlösung im Cylinder 2 mit einem reinen Weine in Cylinder 1 auf dieselbe Weise verglichen wurden, wie oben angedeutet, was wiederum durch Abtropfen des Weines aus 1 ermöglicht wurde. Sobald die Gesichtsfelder gleich gefärbt erschienen, wurde der Wein mit destillirtem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

Die so erhaltene Verdünnung wurde als solche ferner angesäuert und schwach alkalisch geprüft. Auf diese Weise ist eine einheitliche Verdünnung und eine Angabe der Schichtendicke geschaffen.

Um jede störende Beeinträchtigung des blendenden Lichtes zu beseitigen, wurden die Absorptionsgrenzen stets so festgestellt, dass vom blauen Ende gegen das rothe vorgegangen wurde.

Die in den Tabellen befindlichen Zahlen bedeuten den Beginn und das Ende der Absorption; in manchen Fällen dies genau anzugeben war nicht möglich, da die Absorption sehr langsam an- und abstieg, in diesem Falle ist der Scalentheil höchster Absorption angegeben.

---

[1]) Mach. Gährung und Technologie des Weines. Wien 1884.
[2]) ibid.

Es bedarf zwar nicht des Spectralapparates, um zu constatiren, dass Rothwein beim längeren Lagern abblasst, seine ursprünglich blauviolette Farbe allmählig verliert und eine rothbraune Farbe annimmt. Der Grund dieses Vorganges ist nach Sorby nicht eine Zersetzung, sondern eine Molecularumlagerung im Wein.

Während junger Rothwein eine mehr oder minder starke Absorption in Gelb und Grün zeigt, ist diese bei älteren Weinen unter den gleichen Verhältnissen von der D Linie (Scalentheil 50) beginnend gleichmässig im ganzen Spectrum.

Diese unterschiedliche Absorption ist durch den nur in jungen Weinen vorhandenen Farbstoff hervorgerufen und sie tritt selbstredend nicht mehr auf, sobald der Farbstoff verschwindet. Dieser ist es auch, der beim Schütteln sich in Amylalkohol löst, beim Uebersättigen seiner Lösung mit Ammoniak blau bis blaugrün wird und auf den schon Erdmann hingewiesen hat. Der zweite, das Spectrum gleichmässig verdunkelnde Theil des Weinfarbstoffes, ist unlöslich in Amylalkohol. Aus einem jungen Weine wird durch Salzsäure der amylalkoholische lösliche Theil noch stärker zur Entwicklung gebracht, er ist bis zu einem gewissen Grade in dem älteren Weine noch regenerirbar, bis er endlich ganz verschwindet. So lange er noch regenerirbar ist, so lange zeigt sich im Spectrum des angesäuerten Weines ein Band in Gelb und Grün; ist dies nicht mehr der Fall, so ist auch die Absorption des angesäuerten Weines eine gleichmässige.

So ist im Kallstädter 1887 in der einfachen 4 mm dicken Schichte des unangesäuerten Weines die Absorption zwar eine gleich mässige, angesäuert ändert sich schon dem freien Auge leicht bemerkbar die Farbe und es wird eine Verdunklung zwischen 60 und 85 sichtbar.

Bei dem um ein Jahr älteren Weine ist diese Beobachtung nicht mehr möglich.

Aehnliche Erscheinungen sind bei Gräfenhauser Auslese 1887 und 1885 zu beobachten.

Der Erstere zeigt in einfacher Schichte eine Verdunklung zwischen 60 und 80, die angesäuert, in derselben Schichtendicke betrachtet, zu einem breiten Band zwischen 50 und 90 anwächst.

Derselbe Wein vom Jahre 1885 zeigt diese Erscheinung nicht mehr, in allen Schichtendicken betrachtet zeigt sich hier eine gleichmässige Absorption sowohl des reinen wie des angesäuerten Weines.

Die genau gleichen Verhältnisse zeigt Königsbacher 1887 und und 1884 und sie sind auch bei den dunklen Weinen, z. B. Teroldego 1887—1884, sichtbar, wenn auch der Rückgang ungleich langsamer vor sich geht als bei unsern lichten deutschen Weinen.

Während eine 4 mm dicke Schichte von Teroldego 1887 das Spectrum bis auf Roth verdunkelt, zeigt sich in der gleichen Schichtendicke des 1884er ein matt angedeutetes Band zwischen 55 und 75; im 1887er ist folglich dieser amylalkoholische Farbstofftheil in grösseren Mengen vorhanden als im 1884er.

Zu dem gleichen Schlusse führt uns die Beobachtung des angesäuerten Weines.

Die einfache Schicht 1887er angesäuert gibt, vom Scalentheil 47 angefangen, vollkommene Verdunklung des ganzen Spectrum, dieselbe Schichtendicke des angesäuerten 1884er ein intensives Band zwischen 52 und 77.

Genau so verhält es sich mit dem alkalischen Weine.

Während Gräfenhauser 1887 ein Band mit Mitte 45 in der einfachen, ein solches zwischen 35 und 60 in der doppelten Schicht zeigt, zeigt derselbe Wein vom Jahre 1884 unter den genau gleichen Verhältnissen keine charakteristische Absorption mehr. Königsbacher 1887 und 1884 zeigt genau dieselben Verhältnisse, in einfacher Schichte gibt der 1887er ein Band zwischen 38—55 der 1884er und 1883er keine charakteristische Absorption mehr.

Marzemino	1887	rein	einfache	Schicht		53—80,
„	1886	„	„	„		50—77,
„	1885	„	„	„		gleichmässige Absorption.
„	1887	sauer	einfache	Schicht		50 an ausgelöscht,
„	1886	„	„	„		starkes Band 50—92,
„	1885	„	„	„	„	„ 50—80.
„	1887	alkalisch	einfache	Schicht	Band	32—62,
„	1886	„	„	„	„	35—60,
„	1885	„	„	„	„	37—53.

Auch bei diesen Weinen ist der Rückgang der Farbe mit dem Alter bemerklich, ebenso wie die stetige Abnahme in der Breite der Bänder im angesäuerten Wein und im alkalischen für ein allmähliches Verschwinden des blauvioletten Farbstoffes beweisend erscheint.

Dieses verschiedene durch das Alter und den grösseren oder kleineren Farbstoffgehalt bedingte Verhalten der Weine, sowie die

fernere Thatsache, dass die in Betracht kommenden Pflanzenfarben an denselben Orten im Spectrum ihre charakteristischen Absorptionsstreifen oder -Bänder besitzen, wenngleich ihre Absorptionsmaxima auf verschiedene, aber einander sehr naheliegende Punkte fallen, erschwert dem Spectralapparate die Anwendung in der Weinfälschungsfrage.

Die Vogel'sche Beweisführung „für" die Einführung des Spectroskopes und speciell für einen Unterschied zwischen Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff baut sich auf folgenden Beobachtungen auf:

„Frischer Heidelbeerfarbstoff und Weinfarbstoff sind zwar ähnlich, aber nicht identisch."

Die Richtigkeit dieser Behauptung — Bezug habend auf Andrée's Identitätsnachweis der beiden Farbstoffe — ist durch das verschiedene Verhalten der beiden Farbstoffe im Spectrum, sobald sie schwach ammonikalisch gemacht wurden, erwiesen und zwar dadurch, dass bei vorsichtiger Neutralisation und einer gewissen Verdünnung bei Wein ein Streif mit Maximum d (Scalentheil 40), bei Heidelbeer ein solcher auf D (Scalentheil 50), erzeugt wird; d ist die mit a, Angström, identisch $\mathcal{A} = 628$ bezeichnete Linie zwischen C und D.

Es ist allerdings ganz richtig, dass die Absorptionsspectra der beiden Farbstoffe, sobald sie alkalisch gemacht sind, einen gewissen Unterschied zeigen, wenn man gewisse Vorbedingungen erfüllt, wie dies Fig. 3 und 9 (Tafel XVII) beweisen. Dieser Unterschied ist aber ein zu geringer, um sich auch in Gemischen von Weinfarbstoff und Heidelbeerfarbstoff zu zeigen, und er wird auch dann undeutlich, wenn junger Rothwein vorlag.

In seinem schon genannten Werke bemerkt Vogel hinsichtlich der Unterscheidung der Pflanzenfarben und des reinen Weinfarbstoffes auf Seite 292 Folgendes:

„Heidelbeersaft und Kirschsaft verhalten sich dem Wein ziemlich ähnlich; sie geben, »passend« verdünnt, fast dasselbe Spectrum", und auf der folgenden Seite, nachdem die Ammoniakreaction gemacht wurde: „Im Spectroskop offenbart sich aber sofort ein Unterschied, indem die hier genannten Säfte mit Ammoniak einen Absorptionsschatten auf der D Linie geben, der nach beiden Seiten hin verläuft, während nicht zu junger Rothwein nur eine »sehr schwache« Absorption in der Mitte zwischen D und C zeigt."

Junge Rothweine geben jedoch zuweilen einen Absorptionsstreifen mit NH_3, der sich wenigstens theilweise von C über D hinaus ausdehnt.“

Es ist hier, wie auch in Vogel's letzter Veröffentlichung keine Angabe über die verwendete Schichtendicke gemacht, ebenso wie die Verdünnung nicht genau festgesetzt ist. Für diese ist der sehr dehnbare Begriff „passend verdünnt“ angegeben.

Welch' grosse Fehler durch diese nicht präcise Darstellung der einzuhaltenden Bedingungen unvermeidlich eintreten müssen, lehrt ein Blick in die Tabellen.

In seiner letzten Arbeit wird der genannte Autor über die Verdünnung, von der doch die Ammoniakreaction so wesentlich abhängig ist, auch nur einigermassen bestimmter.

Hier sagt Vogel, man müsse den Wein so weit verdünnen, bis er eine gleichmässige Absorption, welche durch eine Curve graphisch wiedergegeben ist, zeige.

Auch dieser Angabe fehlt die zu verwendende Schichtendicke.

Vortheilhafter wäre es gewesen, die Intensität des zu untersuchenden Weines im Vergleiche mit einer constanten, leicht herstellbaren Vergleichsflüssigkeit, wie die vorgeschlagene Cobaltnitratlösung nebst einer bestimmten Schichtendicke anzugeben.

Doch noch ein weiterer Umstand spricht gegen Vogel's Ansicht, nämlich das Verhalten junger Weine.

Dieses mögen die Figuren 3, 12 (Tafel XV) und 3, 9 (Tafel XVI) beweisen.

In diesen Fällen ist es nun nicht gut möglich zu bestimmen, ob die höchste Absorption auf D oder d liegt, ob sie mehr gegen D oder d' hinneigt, zumal die Entfernung dieser beiden Linien keine grosse ist.

Eine derartige Absorption zeigten die alkalischen Weine:

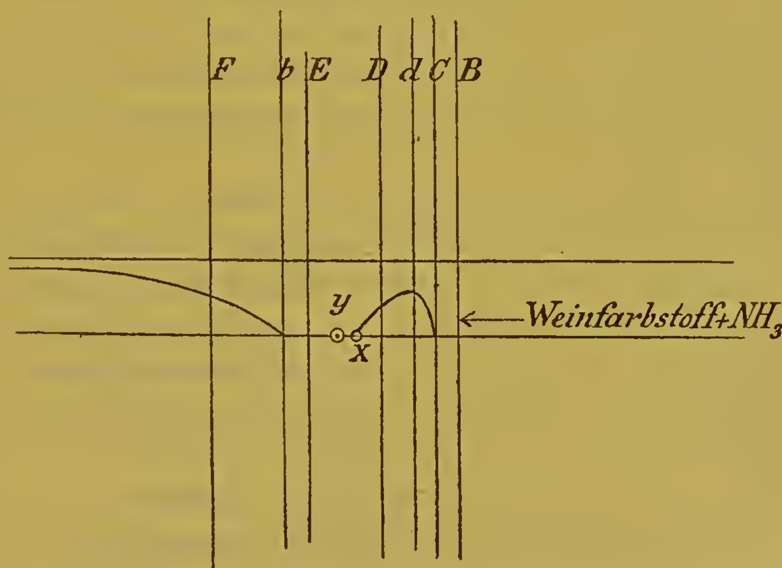
Marzemino	1886	einfache Schicht	35—60,
		verdünnte „	35—55,
derselbe	1887	einfache Schicht	32—62,
		verdünnte „	38—53,
Negrara	1887	einfache Schicht	35—60,
		verdünnte „	38—52,
Aragon		einfache Schicht	35—55,
Huesca		„ „	30—60.

Diese Weine zeigen in verdünntem Zustande eine gleichmässige Absorption, genau so wie Vogel sie vorschreibt, ihre Absorptionsmaxima liegen aber nicht auf d oder aber ist die Absorption dermassen, dass ihre höchste Stelle mit Bestimmtheit nicht angegeben werden kann.

Davon ganz zu schweigen, dass in Vogel's älteren Arbeiten, so Fig. 111 p. 293, die d Linie näher an D, in Fig. 112 p. 296 näher an C gezeichnet ist, was zur Klarheit der Frage wenig beiträgt.

Der genannte Autor gibt für die Spectra des Weines und der Heidelbeere auch nach Zusatz von Alaun einen Unterschied an, welcher aus der Zeichnung wohl deutlich ersichtlich ist, aber wiederum Demjenigen, der nicht Vogels langjährige Erfahrung und eminent ausgeprägte Beobachtungsgabe besitzt, entgehen muss.

Wie sehr die spectroskopischen Untersuchungen solche Tugenden erfordern, möge aus einem Vergleiche der Vogel und Uffelmann'schen Arbeit erwiesen werden. Vogel gibt für Weinfarbstoff + Ammoniak folgendes Bild:



Uffelmann in seiner oben erwähnten Arbeit für die Anwesenheit von Heidelbeeren neben Rothweinfarbstoff folgende Beschreibung des spectroskopischen Bildes (Seite 481):

„Ammoniak färbt grau und ruft eine von E $^1/_2$ D (Punkt y) bis nach C sich erstreckende Absorption hervor.“

Ist dies nicht genau die Vogel'sche Angabe für das Spectrum reinen alkalischen Weinfarbstoffes, wenn man für X, das sich im

Spectrum wird sehr schwer so genau bestimmen lassen, den sehr nahe neben ihm liegenden Punkt y setzt.

Und auf diesen, für das Auge nicht so exacter Forscher, wie es Vogel und Uffelmann sind, kaum merklichen Unterschied hin, soll eine gerichtliche Beanstandung der Weinprobe erfolgen können?

Es mag immerhin möglich sein, einen alten Rothwein, der gleichmässige Absorption von der D Linie an darbietet, von einem mit Heidelbeeren gefärbten Weisswein zu unterscheiden, dieser Unterschied ist thatsächlich ohne besondere Mühe erweisbar, aber die Differenz der spectroskopischen Erscheinungen wird zu gering, wenn junger Rothwein vorliegt.

Mit der Anwesenheit eines solchen muss man schon darum rechnen, weil ein solcher wegen seines Farbstoffreichthums und Billigkeit ein vorzügliches Verschnittmaterial liefert.

Aber es ist nicht immer möglich, aus dem Spectroskopischen Bilde des alkalischen Weines einen sicheren Schluss auf dessen Reinheit zu ziehen; auch dann nicht immer, wenn man auch die Vorsicht gebraucht, den Wein vorher so weit zu verdünnen, dass er eine gleichmässige Absorption zeigt, gleichzeitig ist dadurch die Nothwendigkeit einer genauen Angabe über die verwendete Schichtendicke angedeutet.

So zeigt ein Roth Special 1887, verdünnt in einer 8 mm dicken Schichte, eine matte gleichmässige Absorption; derselbe Wein in der gleichen Schichtendicke nach Zusatz von Ammoniak ein schwach angedeutetes Band zwischen 48 bis 52; ein Rother Tischwein 1887, verdünnt nach Zusatz von Ammoniak, ein Band zwischen 48 und 55 in einer 8 mm, ein solches zwischen 40—60 in einer 12 mm dicken Schichte, also nahe an D.

Es hat den Anschein, als ob dieses Unterscheidungsmerkmal, nämlich die Maximalabsorption auf d für alkalischen Weinfarbstoff, auf D für alkalischen Heidelbeerfarbstoff seine Giltigkeit einbüsst, wenn sich die qualitative Zusammensetzung ändert, jedenfalls aber von sehr difficilen Bedingungsgleichheiten in hohem Grade abhängig ist.

Wie leicht selbst gewiegte Spectroskopiker Differenzen in ihren Beobachtungsresultaten nicht vermeiden können, mögen ausser den schon genannten nachfolgende Proben illustriren.

Das Vogel'sche Spectrum für Malve + Ammoniak in dem oft genannten Werke Seite 293 Fig. 111 i, nebstbei sehr ähnlich dem

Weinbeerenextractspectrum + Ammoniak, ebenda S. 296 Fig. 112, 1, hat sein Maximum zwischen d und D, der gleiche Farbstoff + Ammoniak nach Uffelmann[1]), Seite 465, Tafel III, Fig. 4 (3), auf d selbst.

Das Spectrum des reinen Heidelbeersaftes liegt nach Uffelmann, Seite 466, Tafel III, Fig. 4 (4), in der Mitte zwischen D und E (auf Scalentheil 61 etwa), nach Vogel's Zeichnung in „Berliner Berichte" 1888 auf b (Scalentheil 76), das des verdünnten ammoniakalischen Rothweines nach Vogel bei d, nach Uffelmann, Tafel III, Fig. 3 (4), zwischen d und C, keinesfalls auf d selbst, welches Uffelmann, soviel aus seiner Zeichnung ersichtlich, als Grenze des Absorptionsbandes hinstellt, und endlich ist die Maximalabsorption des ammoniakalischen Heidelbeersaftes nach Vogel auf D, nach Uffelmann, Tafel III, Fig. 4 (5), zwischen d und D.

Der Uffelmann'schen Arbeit kann auch der Vorwurf nicht erspart bleiben, nicht mit Wein, sondern mit Wasser, Alkohol, Farblösung, Weinsäure etc. gearbeitet zu haben, obwohl dieselbe anderseits genaue Angaben über Concentration der Lösung, Schichtendicke u. s. w. enthält.

Ein Vergleich der Vogel'schen und Uffelmann'schen Zeichnungen wird Jedermann noch gründlicher überzeugen, welch' hohe Anforderungen an Sehkraft und Unterscheidungsvermögen gestellt werden, wenn es sich darum handelt, Pflanzenfarben im Wein zu erkennen. Vogel selbst gibt eine Grenze der Erkennung dann zu, wenn Alter und Gährung die Farbstoffe verändert haben. Leider stellt sich bei einem Farbstoff vegetabilischen Ursprungs die Sache wiederum nicht zu Gunsten der spectroskopischen Analyse, obwohl der Farbstoff in verdünnten Lösungen zwei charakteristische Bänder, scharf von einander geschieden, zeigt. Das Phytollaccaspectrum zeigt diese Erscheinung in Lösungen, die zum Färben keinen Zweck mehr hatten, während stärker concentrirte Lösungen ebensolche Absorptionserscheinungen zeigen wie Wein selbst. Ueberdies besitzen wir an der Bleiacetatreaction ein vorzügliches Mittel für den Nachweis dieses Farbsurrogates; so dass es des Spectroskopes zu dessen Nachweis nicht bedarf.

Die gegebenen Belege werden die Schwierigkeit exacter Beobachtung hinreichend erwiesen haben; diese Schwierigkeit wächst und wird unüberwindlich, wenn Complicationen von Farbstoffgemischen

[1]) Archiv für Hygiene 1883.

vorliegen. Langjähriger Erfahrung und einem oft geübten Auge mag es immerhin gelingen, mit Aufgebot grosser Beobachtungsschärfe Pflanzenfarben im Wein nachzuweisen, den praktischen Bedürfnissen eines Untersuchungslaboratoriums und der durchschnittlichen spectroskopischen Uebung ihrer Kräfte entspricht die optisch analytische Bestimmung von Pflanzenfarben im Weine nicht. Aus diesem Grunde wird derselben hier entgegengetreten, wenn auch nicht bestritten werden kann, dass, unter Einhaltung gewisser Vorbedingungen, ein Unterschied zwischen alkalischem Wein- und Heidelbeerfarbstoff besteht.

Ob dieser Unterschied auch wirklich eine Folge der Verschiedenheit der Farbstoffe selbst ist, ob er nicht vielmehr eine Folge qualitativer und quantitativer Zusammensetzungsdifferenzen, eine Folge grösserer Gerbsäuremengen ist, wird erst aufgeklärt werden, wenn wir in das Wesen der Farbstoffe selbst näher eingedrungen sind.

Dieser Unterschied wird auch nicht mehr deutlich wahrnehmbar, wenn Gährung und Alter den Farbstoff ändern.

Da diese Altersgrenze von dem Typus des Weines abhängig ist, eben so abhängig wie die Farbstoffmenge und Intensität von der Gährung, da also auch die Grenzen, zwischen welchen der Unterschied beider Farbstoffe sichtbar ist, von denselben stets variirenden Umständen abhängen, kann von einer allgemeinen, genauen, stets giltigen Gesetzmässigkeit und einer aus dieser resultirenden Schlussfolgerung nicht die Rede sein.

B. Für den Nachweis von Theerfarben.

Der Erkennung von Theerfarben mittelst des Spectroskopes wird nicht in so energischer Weise das Wort geredet, wie dies für den Nachweis von Pflanzenfarben gilt. Nicht sowohl, weil es so enorm exact wäre, Theerfarben im Weine optisch analytisch nachzuweisen, sondern, weil wir chemische Reactionen hinreichender Schärfe besitzen, die dies rascher und leichter thun. Auch hier müssen wir wiederum den Gruppenunterschied zwischen Rosanilinen und Azofarbstoffen festhalten. Für die Ersteren eignet sich der Spectralapparat ganz vortrefflich, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Fuchsin zu ermitteln. Die Farbstoffe dieser Gruppe geben selbst in Lösungen, deren Farbintensität sehr gering ist, noch ein sehr charakteristisches Band zwischen D und E.

Mit diesen verdünnten Lösungen ist jedoch dem Weinpantscher nicht geholfen, stärkere Lösungen verlöschen das Spectrum vollständig, hier wird der Spectralapparat so zu sagen „zu genau“ und man muss zur Aether- oder Cazeneuve'schen Schüttelprobe greifen.

Jedenfalls führt eine Verdünnung auf das drei- bis fünffache Volumen und eine 4 mm starke Schicht zu einem sicheren Nachweis, wenn hiebei zwischen D und E Streifen oder Bänder kenntlich sind. Doch ist es unbedingt falsch, im unverdünnten Wein zu spectroskopiren.

Die Azofarbstoffe mit Ausnahme derjenigen Amidoazofarben, deren Amidwasserstoff durch Methyl vertreten ist, geben eine allmählig ansteigende Absorption vom violetten Ende zu, die Letzteren, in dünner Schicht und starker Verdünnung, getrennte Bänder.

Während Ponceau verschiedenster Provenienz erst dann durch eine starke gleichmässige Absorption von 60 an, erkennbar waren, wenn eine solche Weinprobe schon dem blossen Auge als verdächtig erschien, gelang es nicht geringe Mengen dieser Farbstoffe spectroskopisch nachzuweisen. Dagegen konnte mit Hilfe des in diesem Falle gefärbten Filtrates vom Bleiacetatniederschlag Anwesenheit von Theerfarbstoff vermuthet werden.

Es bedarf keiner so eminenten Beobachtungsgabe, um mittelst des Spectroskopes Theerfarben im Wein zu erkennen, immerhin ist aber längere Uebung erforderlich.

Eine solche Anwesenheit ist erwiesen:

1. Wenn stark verdünnter Wein eine Absorption zwischen D und E ergibt, die aus einem oder zwei Absorptionsbändern bestehen kann. Im letzten Falle kann auch Phytolacca vorliegen.
2. Wenn das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag, oder jenes von der Quecksilberoxydausschüttlung, wie sie Arata empfiehlt, derartige Absorptionserscheinungen zeigt.

Im unverdünnten Wein oder in der Amylalkohollösung direct zu spectroskopiren, ist unstatthaft, so lange wir kein Vehikel kennen, das den Theerfarbstoff allein löst und den Weinfarbstoff zurücklässt. Man sieht, dass Methoden erwiesener Brauchbarkeit, chemischer Natur, vorher gehen müssen, ehe man an die Anwendung des

Spectralapparates gehen kann, man wird, wenn einige Uebung erlangt wurde, dem Spectralapparat den Werth eines Controlapparates für gewisse Theerfarben, neben den chemischen Reactionen, nicht absprechen können.

Die im Vorhergehenden auf Grund experimenteller Untersuchungen erlangten Erfahrungen berechtigen für die Prüfung des Weines auf fremde Farbstoffe nachfolgende Grundsätze festzustellen:

I. Es ist von vorneherein die Anwesenheit einer Reihe thatsächlich unbenützter, weil nicht brauchbarer Materialien vollkommen Abstand zu nehmen, dagegen den erwiesener Massen verwendeten Farbsäften der Heidelbeere, Malve, Phytolacca, Hollunderbeere und den Theerfarben doppelte Aufmerksamkeit zuzuwenden.

II. Für die Klasse der vegetabilischen Farbstoffe sind alle bis jetzt empfohlenen chemisch analytischen und optischen Methoden unzuverlässig, wenn es sich um gleichzeitige Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff handelt.

Blos für den Farbstoff der Kermesbeere ist auch in diesem Falle ein roth violetter Bleiacetatniederschlag beweisend, zu seiner weiteren Bestätigung kann die Reaction mittelst Aetzbaryt, wobei Ausscheidung blauer bis violetter Flocken erfolgt, dienen.

Wenn Verdachtsgründe auf gefärbten Weisswein vorliegen, dann können mit einiger Vorsicht die Farbe der Bleiniederschläge — für Phytolacca unbedingt — und das Verhalten gegen Aetzkalk einiger Massen zur Orientirung dienen. Heidelbeerwein wird durch Bleiacetat blau, Malvewein grün, mit Phytolacca gefärbter Wein rothviolett.

Die Ausführung der Aetzkalkprobe ist folgende: In einem Spitzglase werden ca. 20 ccm Wein mit 1—2 Messerspitzen Aetzkalk versetzt und ruhig stehen gelassen. War der Wein mit Heidelbeer gefärbt, dann schlägt seine Farbe erst nach geraumer Zeit in dunkelblau um, lag Malvenwein vor, so färbt sich der Wein sofort grün. Nur diese sofortige Farbenänderung ist von Werth, da die Pflanzenfarbstoffe, um welche es sich handelte, ebenso der Rothweinfarbstoff

mit Kalk nach längerem Stehenlassen fast einheitliche Veränderungen zeigen.

Es ist aus schon erörterten Gründen nicht rathsam, in diesen Fällen den Spectralapparat zu benutzen; wenn es sich um gleichzeitige Anwesenheit von reinem Rothweinfarbstoff handelt, wird er für diese Zwecke unbrauchbar.

Erkennung von Theerfarben.

Für den Nachweis von Theerfarben im Wein wäre etwa folgender Weg einzuschlagen:

I. Als gute Orientirungsprobe, wenn nicht zu geringe Mengen fremden Farbstoffes vorliegen, kann der von Arata[1]) gemachte Vorschlag dienen:

50—100 ccm des verdächtigen Weines lässt man 10 Minuten mit 5—10 ccm einer 10% Kaliumbisulfatlösung und drei bis vier Fäden weisser Wolle in einer Porcellanschaale oder einem Becherglase kochen. Die Wolle wird nach dieser Behandlung herausgenommen, mit Wasser gewaschen und mit wässrigem Ammoniak behandelt. Enthält der Wein Theerfarbstoff, so nimmt die Wolle nach dem Kochen mit dem Bisulfat eine intensivere rothe Farbe an als sie bei reinen Weinen eintritt, und nach dem Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich dieselbe nicht in ein schmutziges, grünliches Weiss, sondern bleibt entweder beständig roth oder nimmt eine gelbliche Färbung an, welche nach abermaliger Behandlung mit Wasser und dem Auswaschen mit Ammoniak wieder die ursprünglich rothe Farbe vortreten lässt.

Will man jetzt die Natur des fremden Farbstoffes ermitteln, so wäscht man zunächst die Wolle mit verdünnter Weinsäure, um die Weinfarbstoffe zu entfernen, und presst dieselbe zwischen Fliesspapier ab.

Hierauf bringt man die Wolle in ein Reagensglas und tröpfelt Schwefelsäure darauf, wobei charakteristische Reactionen der verschiedenen Diazokörper auftreten. Ist man genöthigt, den Farbstoff von der Wolle zu trennen,

---

[1]) Repert. für analytische Chemie. 1887. Nr. 17.

so giesst man so viel Schwefelsäure zu, dass die Wolle damit bedeckt ist, quetscht mit einem Glasstabe das Ganze gehörig durch und lässt 5—10 Minuten stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 10 ccm, nimmt die Wolle heraus und übersättigt mit Ammoniak. Nach dem Erkalten übergiesst man mit 5—10 ccm reinem Amylalkohol und, um ein besseres Absetzen zu erzielen, mit einigen Tropfen Aethylalkohol, schüttelt, hebert ab und bringt zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Schwefelsäure, wobei man gewisse Farbenwandlungen je nach der Natur des Farbstoffes erhält. In einigen Fällen empfiehlt es sich aber auch, den Amylalkohol mit Wasser auszuschütteln, welches ihm hiebei sämmtlichen Farbstoff entzieht und mit der wässrigen Lösung zu operiren.

Zu diesem Vorschlag ist Folgendes beizufügen: Die Gruppenreactionen sind nicht immer zutreffend, sondern eine Farbenänderung des amylalkoholischen oder wässerigen Rückstandes bei Betupfen mit conc. Schwefelsäure ist blos als ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von Theerfarbstoff aufzufassen, welche eine starke Färbung der Wolle und ihr Verhalten gegen Ammoniak angezeigt, keinesfalls als ein sicheres Gruppenreagens. Wird die Wolle nach dem Uebersättigen rein grün, so lag reines Material vor.

II. Eine weitere Orientirung bietet das Filtrat vom Bleiacetatniederschlag, wenn es gefärbt erscheint. Hiebei empfiehlt es sich, basisches Salz zu wählen, da dieses alle Wein- und die eventuell vorhandenen Pflanzenfarben niederschlägt.

III. Als fernerer Nachweis einer Farbstofffälschung dient die von der Reichscommission vorgeschlagene Ausschüttlungsprobe mit Aether vor und nach dem Uebersättigen mit Ammoniak. Die ätherischen Ausschüttlungen sind getrennt zu prüfen.[1]) Zum Ausschütteln von 100 ccm Wein verwende man 30 ccm Aether und für die ammoniakalische Probe 5 ccm Ammoniak und bediene sich cylindrischer

---

[1]) Barth, Weinanalyse. Hamburg und Leipzig 1884 p. 31.

Gefässe von ca. 30 cm Weite, welche etwa 150 ccm fassen. In solchen geht auch nach energischem Durchschütteln die Trennung der Flüssigkeitsschichten leichter vor sich als in bauchigen Kolben, welche zwischen Aether und Wein eine zu grosse Berührungsfläche zeigen.

Man giesse 20 ccm der ätherischen Lösung klar ab (filtrire nicht, weil Spuren von Fuchsin vollständig im Filter zurückgehalten werden können und dem Nachweis entgehen) und dunste dieselben in einem weissen Porcellanschälchen über einem 5 cm langen Faden rein weisser Wolle ein. Die an den Rändern der Schaale sich abscheidenden Theile des Rückstandes löse man jeweils wieder durch vorsichtigtes Umschwenken, in dem noch nicht verdunsteten Aether und fixire so alle in Aether gelösten Bestandtheile auf der Wollfaser. Bei Weinen, welche frei von Fuchsin und anderen Theerfarben sind, ist die Wolle mit dem Verdunstungsrückstande der ammoniakalischen ätherischen Lösung rein weiss geblieben, der Faden, über welchem der ätherische Auszug des nicht mit Ammoniak versetzten Weines verdunstet ist, etwas bräunlich missfarben geworden.

Fuchsin aber gibt sich dadurch zu erkennen, dass sich aus der völlig farblosen ammoniakalischen ätherischen Lösung beim Verdunsten die schön rothe Farbe wieder herstellt und auf der Wollfaser fixiren lässt.

Das sogenannte Säurefuchsin, Fuchsin S, rosanilinsulfosaures Natrium, ist auf diesem Wege nicht mehr deutlich nachweisbar. Für dieses, sowie für folgende Farbstoffe ist die Schüttelprobe mit Quecksilberoxyd[1]) auszuführen.

„Bordeauxroth B, Roccelin, Purpurroth, Croceïn BBB, Biebrichroth, Ponceau R, B, Orange R, RR, RRR Orange II, Tropeolin M, Tropeolin II, Gelb I, Binitro naphtolgelb, Gelb NS. Congoroth, Amarantroth, Orseilleextract I und 2 B, Benzopurpurin, Biebricher Scharlach, Hesspurpur."

---

[1]) Vierteljahresschrift f. Chemie d. Nahrungs- u. Genussmittel 1886. p. 80.

IV. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g Quecksilberoxyd eine Minute lang geschüttelt und nach Absetzen durch ein drei- bis vierfaches angefeuchtetes Filter filtrirt. Dieselbe Operation ist mit einer zweiten Portion nach einmaligem Aufkochen vorzunehmen, wiederum erst gut absetzen zu lassen und durch ein drei bis vierfaches Filter zu filtriren. Zeigt sich in diesem Falle das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass zu wenig lang geschüttelt oder aufgekocht oder absetzen gelassen wurde, aber es ist dies keineswegs die Folge einer Farbfälschung. Ein klares, aber gefärbtes Filtrat ist dagegen für den Nachweis von Theerfarben erweisend.

Ist das Filtrat farblos, dann kann trotzdem fremder Farbstoff vorliegen und zwar aus der Reihe derjenigen, welche gleichzeitig mit dem Weinfarbstoff niedergeschlagen werden; zu denen zählt Cazeneuve das Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Coupiers Blau, Diphenylaminblau.

Bei den folgenden: Safranin, Chrysoidin, Chrysoïn, Methyleosin, Gelb II, Roth NN, Roth I, Ponceau RR hängt es wiederum von den Mengenverhältnissen ab, in denen sie angewendet werden, da diese Farbstoffe zum Theil vom Quecksilberoxyd zurückgehalten werden.

V. Eine weitere Probe ist genau nach Einhaltung der für die Aetherprobe gegebenen Verhältnisse mit Amylalkohol auszuführen und zwar ist sowohl der reine Wein, der angesäuerte und der alkalische Wein zu prüfen, entsprechend den verschiedenartigen Löslichkeitsverhältnissen der Farbstoffe. Für die Gesammtprüfung sind 100 ccm Wein und 30 ccm Amylalkohol hinreichend.

Geht vom ursprünglichen Wein viel Farbstoff in den Amylalkohol über, so ist der Wein jedenfalls verdächtig.

Ein Ausfärben auf Wolle, das Verhalten des amylalkoholischen Rückstandes oder seiner nochmaligen Ausschüttlung mit Wasser, sowie die Farbenänderung beim Versetzen der amylalkoholischen Lösung mit Ammoniak sind in diesem Falle entscheidend.

Absolute Sicherheit für die Anwesenheit eines Theerfarbstoffes ist gegeben, wenn der alkalische Wein eine gefärbte Ausschüttlung mit Amylalkohol gibt.

Schwieriger gestaltet sich die Entscheidung im angesäuerten Wein, da hier nebst dem fremden Farbstoff auch viel reiner Weinfarbstoff übergeht.

Hier mit Wolle direct zu operiren oder den Rückstand von der amylalkoholischen Lösung zu benützen, geht nicht gut an, da der mit in Lösung befindliche Weinfarbstoff beide Mal deutliche Reactionen verhindert.

Die einzig mögliche Trennung von Wein und Theerfarbstoff gelingt durch Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit Wasser, welches den Theerfarbstoff rascher aufnimmt als den Weinfarbstoff. Mit dieser wässerigen Ausschüttelung wird nach bekannten Grundsätzen verfahren.

Wenn eine Prüfung auf Theerfarben vorgenommen werden soll, ist die ganze genannte Reihe von Methoden vorzunehmen, da eine völlige Sicherheit nur dann ermöglicht ist.

Liegen nicht zu geringe Mengen künstlicher Farbstoffe vor, dann ist die Probe nach Arata und das Filtrat vom Bleiacetat ein guter Fingerzeig, ob überhaupt Theerfarben vorliegen.

Liegen gewisse Farbstoffe vor, z. B. Fuchsin oder Fuchsin S, sowie diejenigen Amidoazofarbstoffe, deren Amidwasserstoffe durch CH_3 gruppen ersetzt sind, z. B.

Helianthin, Orange III



$$C_6H_4 < {SO_3NH_4 \atop N = N - C_6H_4N < {CH_3 \atop CH_3}}$$

so zeigt sich in verdünnten Lösungen (drei- bis vierfache Volumen) und dünnen Schichten für Fuchsin und Fuchsin S ein ganz charakteristisches Band zwischen D und E im Spectrum. Doch ist die Empfindlichkeit der spectroskopischen Probe nur für diese beiden Farbstoffe eine so ausserordentliche. Für die weitaus grössere Zahl fremder Farbstoffe ist sie weniger geeignet. Dieselbe wird sich aber als Controle da verwenden lassen, wo wir aus der Farbe der Lösung auf vorliegende fremde Farben schliessen, also im Filtrate vom Quecksilberoxydniederschlage, in der wässerigen Ausschüttlung der Amylalkohollösung nach Arata im Filtrate vom Bleiacetatniederschlag u. s. w.

Zeigen sich in diesen Fällen ein oder zwei scharf getrennte Bänder zwischen C—D—E, so ist Theerfarbstoff vorhanden gewesen. Jedenfalls ist eine längere Uebung mit dem Spectralapparat erforderlich, ehe man an seine Benützung denken kann.

Der Kraft- und Zeitaufwand, dessen es bedarf, um eine sichere Schulung des Auges, eine richtige Beobachtungsgabe zu erlangen, verglichen mit der Genauigkeit und Sicherheit der erzielten Resultate wird dem Spectralapparate nur eine untergeordnete Rolle in der Frage nach einer Erkennung fremder Farbstoffe im Weine zu weisen können.

Tabellen.

Erklärung der Spectraltafeln:

Die Stärke der Absorption ist durch die Ordinate, die Ausdehnung der Bänder durch die Abscisse angegeben.

Tafel XV.

Fig. 1. Tiroler Special, unverdünnt, 3fache Schicht,
2. „ „ „ „ „ + HCl,
3. „ „ „ „ „ + NH_3,
4. Teroldego, unverdünnt, 2fache Schicht,
5. „ „ „ „ + HCl,
6. „ „ „ „ + NH_3,
7. „ verdünnt, 3fache Schicht,
8. „ „ „ „ + HCl,
9. „ „ „ „ + NH_3,
10. Hügelwein, unverdünnt, 3fache Schicht,
11. „ „ „ „ + HCl,
12. „ „ „ „ + NH_3,
13. Tischwein 1887, unverdünnt, 1fache Schicht,
14. „ „ „ „ „ + HCl,
15. „ „ „ „ „ + NH_3.

Tafel XVI.

Fig. 1. Tischwein 1887, unverdünnt, 3fache Schicht,
2. „ „ „ „ „ + HCl,
3. „ „ „ „ „ + NH_3,
4. „ „ „ „ „
5. „ „ „ „ „ + HCl,
6. „ „ „ „ „ + NH_3,
7. Marzemino 1887, 1fache Schicht, verdünnt,
8. „ „ „ „ „ + HCl,
9. „ „ „ „ „ + NH_3,

Fig. 10. Rametzer Burgunder, 3fache Schicht,
11. " " " " + HCl,
12. " " " " + NH_3,
13. Geringer Tischwein, 3fache unverdünnte Schicht,
14. " " " " " + HCl,
15. " " " " " + NH_3.

Tafel XVII.

Fig. 1. Heidelbeersaft,
2. " + HCl,
3. " + NH_3,
4. Kirschsaft,
5. " + HCl,
6. " + NH_3,
7. Malve,
8. " + HCl,
9. " + NH_3,
10. Phytolacca,
11. " + HCl,
12. " + NH_3,
13. Fuchsin,
14. Ponceau,
15. Roccelin.

Tabelle I.

Weisswein gefärbt mit	Säuren	Ammoniak	Kalkwasser	Bleiacetat	Aetzbaryt	Amylalkohol	Kupfersulfat	Zn + HCl
Heidelbeersaft	conc. HCl färbt carmoisinroth. HNO_3 entfärbt langsam	bei geringem Zusatz violett; dann rothbraun, bei längerem Stehen missfarben	vorerst violett, dann rothbraun, bei längerem Stehen missfarben	grünblaue Flocken, Filtrat farblos	grünblaue Flocken, Filtrat schmutziggrün	entzieht dem angesauerten Wein rothvioletten Farbstoff	violett	entfärbt vollkommen, das Filtrat beim Stehen rothgelb
Kirschsaft	conc. HCl hochrothe Färbung. HNO_3 entfärbt langsam	tief dunkelblau	violett, dann rothbraun	blaue Flocken, Filtrat gelb gefärbt	tief grüne Flocken, hellgrünes Filtrat	ebenfalls	violett	entfärbt vollkommen, Filtrat beim Stehen an der Luft roth
Malven	HCl violett bis tief rosa	grün, bei längerem Stehen gelb	grün, bei längerem Stehen schmutziggelb	grün, bei längerem Stehen blaugrün	gelbgrüne Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau	entfärbt vollständig sofortige intensive Röthung des Filtrates
Phytolacca	gelbroth	blau, bei längerer Einwirkung blauroth	blauviolett mit Ausscheidung von rothen Flocken	rothvioletter Niederschlag	blauviolette Flocken	entzieht keinen Farbstoff	blau unter Flockenausscheidung	entfärbt, Filtrat bleibt farblos

Tabelle II.

	Glycerin und Alkohol	Aether	Amylalkohol	Bleiacetat	Aetzbaryt	Brechweinstein	Zn und Salzsäure	Metalloxyde
Teroldego 1887	Flüssigkeit wird blauviolett auf Zusatz von verdünnter HCl intensiv roth	entzieht dem angesäuerten Wein wenig Farbstoff. Das schwachgelbgefärbte äther. Extract mit H_2SO_4 conc. gelbbraun mit H_2O rosa	entzieht dem angesäuerten Wein viel rothvioletten Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht mit HCl intensiv roth $NH_3 + H_2O$ blaugrün, beim Stehen blattgrün	Farbe der Mischung blaugrün, Filtrat schwach rosa, angesäuert rosaroth	grüngefärbte Flocken, die bei längeremStehen missfärbig werden. Filtrat olivengrün, angesäuert rosaroth	Färbung der Mischung blauviolett, kein Unterschied mit der gleichzeitig gemachten Heidelbeersaft-reaction	entfärben vollständig. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit deutlich roth	1. HgO entfärbt. 2. Braunstein liefert gelbes Filtrat. 3. Mennige entfärben nicht vollständig. 4. Bleioxyd entfärbte nicht vollständig
Rametzer Burgunder 1886 Schloss Rametz bei Meran	Flüssigkeit wird gelbroth auf Zusatz von verdünnter HCl intensiv rosa	entzieht dem angesäuerten Wein sehr wenig Farbstoff. Aetherische Extract mit conc. H_2SO_4 gelbroth, mit H_2O verdünnt gelbrosa	entzieht dem angesäuerten Wein sehr wenig Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht HCl intensiv rosa, $NH_3 + H_2O$ gelbbraun, ebenso mit Ca-Wasser	Farbe des Niederschlages grau (schieferfarben) Filtrat farblos, angesäuert schwachrosa	schmutziggrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert schwach rosa	Färbung der Mischung schwach kirschroth	entfärben vollständig. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit schwach rosa, angesäuert zwiebelroth	1. HgO entfärbt. 2. Braunstein entfärbt. 3. Mennige entfärbt. 4. Bleioxyd entfärbt
Teroldego 1885 von A. Martinelli in Deutsch-Metz	Flüssigkeit wird schwach rosaroth auf Zusatz von verdünnter HCl. Fuchsin roth	entzieht dem angesäuerten Wein etwas Farbstoff. Aetherischer Extract ist gelb, mit conc. H_2SO_4 mit H_2O verdünnt rosaroth	entzieht dem angesäuerten Wein viel rothvioletten Farbstoff, die Amylalkohol-Schicht mit HCl intensiv roth, $NH_3 + H_2O$ blattgrün	Färbung des Niederschlages grünblau, Filtrat farblos, angesäuert schwach rosa	gelbgrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert rosa	wie bei Teroldego 1887 kein Unterschied mit der gleichzeitig gemachten Heidelbeer-reaction	entfärben fast vollständig. Flüssigkeit schwach gelbgrün, Filtrat blauviolett, angesäuert tiefroth	1. HgO farblos 2. Braunstein tief gelbes Filtrat. 3. Mennige entfärben nicht vollständig, ebenso 4. Bleioxyd.

Tabelle III.

	Glycerin und Alkohol	Aether	Amylalkohol	Bleiacetat	Aetzbaryt	Brechweinstein	Zn und Salzsäure	Metalloxyde
Negrara 1887	Flüssigkeit blauviolett, angesäuert fuchsinroth	entzieht dem Wein etwas Farbstoff. Das ätherische Extract mit conc. H_2SO_4 gelbbraun, mit H_2O verdünnt rosa	enzieht dem angesäuerten Wein rothvioletten Farbstoff. Die Amylalkohol-Schicht wird mit HCl intensiv roth, mit $NH_3 + H_2O$ blaugrün und später missfarben	Farbe des Niederschlages grünblau, Filtrat schwach rosa, angesäuert stark rosaroth	dunkelgrüne Flocken, Filtrat gelbgrün, angesäuert rosa	wie bei Teroldego 1887	entfärbte vollständig, Filtrat färbt sich sofort roth	1. HgO entfärbte vollständig. 2. Braunstein liefert ein gelbes Filtrat. 3. Mennige und 4. Bleioxyd entfärbten unvollständig
Nero 1887	Flüssigkeit blauviolett, angesäuert fuchsinroth	entzog wenig Farbstoff. Das ätherische Extract wird mit conc. H_2SO_4 schwach gelb	entzieht dem angesäuerten Wein einen Theil des Farbstoffes. Die Alkohol-Schicht wird mit HCl intensiv roth, mit NH_3H_2O blau-blaugrün, beim Stehen olivengrün	Farbe des Niederschlages blaugrün, Filtrat schwach blauviolett, angesäuert schwach rosa	dunkelgrüne Flocken, grünliches Filtrat, angesäuert gelbgrün	wie oben	entfärbte Flüssigkeit grünlich, filtrirt färbte sie sich blauviolett, angesäuert tief roth	1. HgO entfärbte. 2. Braunstein entfärbte unvollständig. 3. Mennige und 4. Bleioxyd lieferten nicht vollständig entfärbte Filtrate
Wein 1887 mit Sprit petiotisirt	Flüssigkeit rosaroth, angesäuert fuchsinroth	entzog etwas Farbstoff. Das ätherische Extract mit conc. H_2SO_4 strohgelb mit H_2O verdünnt rosa	wie oben	Farbe des Niederschlages blaugrau, Filtrat rothviolett, angesäuert roth	wie oben	wie oben	entfärbte vollständig, Filtrat färbte sich gelbroth	wie oben

Tabelle IV.

Mangangehalt der Weine.

In 100 ccm sind enthalten		Metallisches Mangan
Südtyroler Weine	Tischwein 1887, Boscarolli	0,0046
	Ordinario, Graf Wolkenstein	0,0018
	Tischwein, St. Michele	0,0014
	Speciale, Bozen	kein Mangan
	Marzemino 1886, Bozen	kein Mangan
	Teroldego 1884, Bozen	kein Mangan
	Tischwein, Girlan	kein Mangan
	Roth Special, Girlan	kein Mangan
	Rametzer Burgunder	0,0039
	Bordeaux 1886, Herr Prof. Hilger	kein Mangan
	Bordeaux 1875, Herr Prof. Hilger	kein Mangan
	Elsässer Rothwein, Herr Prof. Hilger	0,0021
Pfalzweine	Kallstädter 1886	0,0015
	Königsbacher 1883	0,0021
	Gräfenhauser 1886	0,0025
	Kallstädter 1887	0,0035
Ahrthalweine	Walporzheimer 1887	0,0011
	Derselbe 1886	0,0014
	Derselbe 1885	0,0011
	Derselbe 1884	0,0023
Frankenweine	Roth Leisten 1886	kein Mangan
	Hörsteiner 1884	kein Mangan
	Schalksberger 1883	kein Mangan
	Roth Leisten 1887	kein Mangan
Spanische Weine	Huesca	0,0021
	Aragon	0,0022
	Rioja	0,0015
Bordeauxweine	Château Bronzac	0,001
	„ Larosa	0,0021
	„ Graves	kein Mangan
	„ St. Julien	kein Mangan
	Burgunder Beaune	0,005
	Ober-Ingelheimer	0,0039

Tabelle V.

	Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Neustädter 1884.	Sehr wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.
	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmäss. Absorption.	Vollständige Absorption von 55 an.
	Absorptiou in Gelb.	Matter Schatten um 45, 80 an ausgelöscht.	35 vollständige Verdunklung.
Gimmeldinger 1884.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere Absorption.	Intensive Absorption von 55 an.
	Aborption in Gelb, sonst gleichmässig.	Schwach angedeuteter Schatten in Gelb u. Roth.	35 an vollständige Absorption.
Winzinger. 50 Wein = 40 ccm Conit.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Bei 70 matt angedeutetes Band.
	Schwacher Schatten auf 75 Verdunklung in Violett.	Intensives Band zwischen 55—90, starke Verdunklung.	55 an ausgelöscht.
	Stärkere Absorptionen in Gelb.	35 mit 55 Band mit verschwommenen Grenzen, 80 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Roth Leisten 1887.	Gleichmässige Absorption.	Mattes Band zwischen 55—85.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
	Intensives Band zwischen 55—80 mit starker Verdunklung.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
	Absorption in Gelb und ein wenig in Roth.	Band zwischen 35 u. 60, ausgelöscht von 80.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Roth Leisten 1886.	Gleichmässig schwache Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Intensive gleichmässige Absorption von 50.
	Gleichmässig schwache Absorption	Starke Absorption von 50 an.	Totale Verdunklung von 50 an.
	Absorption in Gelb	Starkes Band zwischen 35 u. 50, 70 ausgelöscht.	35 an ausgelöscht.
Roth Leisten 1885.	Schwache gleichmäss. Absorption	Gleichmässsige Absorption.	50 an vollstäudige Verdunklung.
	Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	55 an vollständige Verdunkluug.
	Absorption von Gelb.	35—50 mattes Band, 80 an Verdunklung.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Hörsteiner 1884.	Schwache gleichmäss Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	50 an vollständig ausgelöscht.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	50 au vollständig ausgelöscht
	Absorption in Gelb.	35—50 Band, ausgelöscht von 75 an.	35 an ausgelöscht.
Schalksberger 1883.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Gleichmässigo Absorption.	Intensive gleichmässige Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.
	Absorption in Gelb.	35—50 Band, Verdunklung von 80 an.	35 an ausgelöscht.

Tabelle VI.

	Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Kallstädter 1887.	Schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmäss., ein wenig in Grün stärkere Absorption.	55 an ausgelöscht.
	60—85 Band mit verschwommenen Grenzen.	55 an intensive Absorption.	50 an vollständig ausgelöscht.
	Schwach angedeuteter Streif bei 45, ausgelöscht von 105 an.	35—60 Band mit undeutlichen Grenzen, 85 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
Kallstädter 1886.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption von 55 an.
	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 an vollkommen ausgelöscht.
	Absorption in Gelb, sonst gleichmässig.	Mattes Band zwischen 35 u. 50, 70 an ausgel.	40 an ausgelöscht.
Gräfenhauser 1887.	Angedeuteter Schatten bei 65, sonst gleichmässige Absorption.	52—92 intensives Band mit sehr starker Verdunklung im weiteren Theile.	55 an ausgelöscht.
	55 bis 90 intensives Band.	55 ausgelöscht.	50 an ausgelöscht.
	Band mit verschwomm. Enden um 45.	30—60 sehr dunkles Band.	30 an vollständig ausgelöscht.
Gräfenhauser Auslese 1887. 50 Wein = 50 ccm Conit.	Matte Verdunklung zwischen 60—80, Grenzen sehr undeutlich.	55 an, bis auf geringe Helligkeitsspuren bei 90, vollständ. Verdunkl	50 an ausgelöscht.
	55—90 intensives Band mit starker Verdunklg. in Violett.	50 an ausgelöscht.	50 an ausgelöscht.
	35—50 an Band mit verschwommenen Grenzen.	35 an total ausgelöscht.	30 an totale Verdunklung.
Gräfenhauser 1885.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption	Gleichmässig matte Absorption.
	Gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Absorption von 55 an.
	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Gelb.	Stärker anged. Schatten bei 45, 75 totale Verdkl.
Königsbacher 1887. 50 Wein = 50 ccm Conit.	Matt angedeuteter Schatten bei 70.	Band zwischen 55 u. 85 mit Verdunkl. in Violett.	50 vollständig ausgel.
	55 90 Band sehr intens. Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
	38—55 Band, 95 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.	Vollständige Verdunkl.
Königsbacher 1884.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 gleichmässige Absorption.
	Matte gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 an vollständige Verdunklung.
	Stärkere Absorption in Gelb.	Mattes Band bei 45, 75 an ausgelöscht.	33 an ausgelöscht, Spuren von Roth.
Königsbacher 1883.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässige uncharakteristische Abs.	Matte Absorption von 50 an.
	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	55 intensive Absorption.
	Absorption in Gelb, sonst gleichmässig.	35—50 sehr mattes Band, 75 ausgelöscht.	38 an ausgelöscht.

Tabelle VII.

Wein			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Tischwein 1887 von F. Boscarolli in Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 25 ccm Conit. Tafel II.	rein		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Schwach angedeutetes Band zwischen 60 u. 80.	Mattes Band zwischen 60 und 80. Fig. 1.
		HCl	Schwaches Band mit undeutl. Grenzen 60—80.	Mattes Band zwischen 57 und 87.	Band zwischen 55 u. 55, ausgelöscht von 120 an. Fig. 2.
		NH_3	Matte Absorption in Gelb gleichmässig über das ganze Spectrum.	Band zwischen 40 u. 50, 105 an vollständige Verdunklung.	Band zwischen 35 u. 95, 90 an ausgelöscht. Fig. 3.
	verdünnt		Sehr geringe Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässige matte Absorption.
		HCl	Gleichmäss. schwache wenig charakt. Absorpt.	Mattes Band zwischen 60 und 85.	Mattes Band zwischen 60 und 87.
		NH_3	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Gelb und Roth.	Schwach angedeuteter Streifen bei 50.	Schwacher Streif zw. 38 u. 50, 105 vollständ. Verdunklung.
Tischwein 1887 von Martinelli in Deutsch-Metz Tirol. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit. Tafel II.	rein		Matter Streif zwischen 60 und 70.	Band zwischen 55 u. 85, intensive Verdunklung von 110 an.	50—90 intensives Band, starke Verdunklung im weiteren Theile. Fig. 4.
		HCl	Intensives Band zwischen 58 und 82.	Starkes scharf begrenzt. Band zwischen 50 u. 95.	50 vollst ausgelöscht. Fig. 5.
		NH_3	35—82 Band mit verschwommenen Grenzen.	Intensives Band zwischen 35 und 65	32 an bis auf geringe Helligk., in Grün ausgelöscht. Fig. 6.
	verdünnt		Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeuteter Schatten bei 70.	Band zw. 58 u. 75 im übrig. Theil intens. Absorpt.
		HCl	Streifenartige Verdunklung bei 70.	Band mit verschwomm. Umrissen 57—87.	Intens. Band zw. 55—95, ausgelöscht von 130.
		NH_3	Absorption in Gelb und schwach in Roth.	35—55 Band mit verschwomm. Umrissen.	32—55 Band, starke Absorption in Grün u. Blau, 90 an ausgelöscht.
Marzemino 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarino Tirolo. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit. Tafel II.	rein		Starkes Band zwischen 53 und 80, 130 vollständige Verdunklung.	Vollständige Verdunklung von 50 an.	Vollständige Verdunklung von 45 an.
		HCl	50 vollständige Absorption bis auf sehr geringe Helligkeitsspuren in Blau.	48 an vollständig ausgelöscht.	45 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Starkes Band zwischen 32 u. 62, Verdunklung von 95 an vollständig.	30 an vollständige Absorption.	Vollständ. Dunkelheit.
	verdünnt		Schwach angedeuteter Schatten bei 60. Fig. 7.	Intensives Band, zw. 55 u. 80 Verdunklung in Blau, 130 ausgelöscht.	Sehr starkes Band zwischen 50 und 87.
		HCl	55—85 Band, intensive Verdunklung in Blauviollett. Fig. 8.	50 an vollständige Absorption.	48 totale Verdunklung.
		NH_3	38—53 Band mit verschwommenen Grenzen. Fig. 9.	34—64 sehr intensives Band, 95 Dunkelheit.	32 an vollständig ausgelöscht.
Rametzer Burgunder 1886 von Schloss Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 50 ccm Conit. Tafel II.	rein		Schwache gleichmäss. Absorption.	Gleichmässige, stärkere Absorption von 55 an.	Stetige intens. Absorpt. von 50 an. Fig. 10.
		HCl	Angedeuteter Schatten zwischen 58 und 80.	Band mit undeutlichen Grenzen 50—80.	48 an vollständige Verdunklung. Fig. 11.
		NH_3	Absorption von Gelb, matte Verdunklung in Roth.	33—53 Band verdunkelt in Grün, 77 an ausgel.	Bis auf Spuren von Roth ganz ausgelöscht. Fig. 12.
	verdünnt		Sehr schwache gleichmässige Absorption im ganzen Spectrum.	Sehr schwache gleichm. Absorption.	Stärkere, wenig charakt. Absorption.
		HCl	Wenig charakteristische Absorption.	Schwach angedeutetes Band zwischen 55 u. 82.	52—82 Band mit sehr verschwommenem Ende.
		NH_3	Absorption von Gelb und schwach in Roth.	Stärkere Abs. in Gelb, angedeut. Streif in Roth.	35—50 Band mit verschwomm. Umrissen.

Tabelle VIII.

		Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Rametzer Burgunder 1885. Schloss Rametz bei Meran. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Gleichmässig schwache Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption von 50 an.	Intensive gleichmässige Absorption von 50.
		Gleichmäsig starke Absorption von 55 an.	Stärkere gleichmässige Absorption von 52 an.	Vollständige Absorption von 50 an.
		Absorption von Gelb und ein wenig in Roth.	Band zwischen 33 u. 55, 75 an ausgelöscht.	Vollständ. Dunkelheit.
	verdünnt NH_3 HCl	Sehr wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.
		Matte gleichmässige Absorption.	Angedeutete stärkere Absorption in Grün.	55—82 schwach angedeutetes Band.
		Absorption in Gelb und Roth.	Schwach angedeuteter Streif 35—50.	37—52 mattes Band, 90 an ausgelöscht.
Tischwein 1887 nach deutch-tiroler Typus. Instituto agrar prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Sehr schwach anged. Schatten bei 70.	Band mit verschwomm. Enden zwischen 55 u. 75.	55—85 starkes Band, sehr intensive Verdunklung in Blau und Violett.
		Band zwischen 55 u. 85 im weiteren Theile gleichmässige Absorpt.	Band zwischen 50 u. 95, 126 ausgelöscht.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.
		Absorption von Gelb und ein wenig Roth.	Streif von 38—48, ausgelöscht von 88 an.	35—55 Band, Helligkeitsspuren in Grün.
	verdünnt NH_3 HCl	Sehr schwache Absorption.	Schwache gleichmäss. Absorption.	Schwach angedeuteter Streif bei 65.
		Gleichmässige Absorpt. etwas stärker in Grün.	60—85 Band mit verschwommenen Grenzen.	55—95 mattes Band, ausgelöscht von 125.
		Gleichmässige Absorpt. etwas stärker in Gelb.	Schwacher Streif bei 45	35—50 schwaches Band, 90 an vollst. Absorption.
Teroldego 1887 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 64 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	48 an vollständige Absorption.	45 an vollständige Verdunklung.	42 an vollständige Verdunklung.
		47 an vollständig ausgelöscht.	45 vollst. ausgelöscht.	40 vollständige Verdunklung.
		30 an bis auf geringe Helligkeitsspuren in Grün ausgelöscht.	Sehr geringe Spuren von Roth sichtbar.	Vollständige Verdunkl.
	verdünnt NH_3 HCl	65—78 schwaches Band mit gleichmässiger Verdunklung.	50—90 starkes Band sehr starke Verdunklung.	48 an vollständig ausgelöscht.
		53—88 mattes Band, starke Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Absorption.	48 an vollständige Absorption.
		Mattes Band zwischen 37 u. 53, Verdunklung 110 an.	87 an vollständige Verdunklung, Band zw. 30 und 65.	28 an vollständig ausgelöscht.
Teroldego 1886 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit.	rein NH_3 HCl	Band zwischen 55 u. 77 mit matter Absorption im violetten Theile.	50 an vollständige Verdunklung.	45 totale Verdunklung.
		52 an intensive Absorption.	47 vollständig ausgelöscht.	45 totale Verdunklung.
		35 u. 55 Band, Absorpt., in Grün, 95 vollständ. Verdunklung.	Bis auf Spuren von Roth total ausgelöscht.	Vollständ. Absorption.
	verdünnt NH_3 HCl	Wenig charakteristische gleichmässige Absorpt.	50—88 schwach angedeutetes Band.	50—80 mattes Band mit starker Verdunklung in Violett.
		Intens. Band zwischen 55 und 80.	50—100 starkes Band, geringe Helligkeitssp. im violetten Theil.	47 an vollständige Absorption.
		35—52 mattes Band, Verdunklung von 120 an.	34—52 starkes Band, ausgelöscht von 88 an.	32—48 Band, 85 vollständig ausgelöscht.

Tabelle IX.

Wein			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Teroldego 1884 von A. Martinelli in Deutsch-Metz, Tirol. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein		Matt angedeutetes Band zwischen 55 und 75.	Von 50 an vollständige Verdunklung.	47 an vollständige Verdunklung.
		HCl	52—77 sehr intens. Band, ausgelöscht von 85.	48 vollständige Verdunklung.	48 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Intensives Band zw. 35 und 55, ausgelöscht von 85 an.	Bis auf Spuren von Roth gänzlich ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Gleichmässig matte Absorption.	Gleichmässig stärkere Absorption.	Matt angedeutetes Band zwischen 55 und 80.
		HCl	Schwach angedeuteter Streif bei 67.	52—87 Band mit starker Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Schwach angedeuteter Streif bei 45.	35—55 Band, Verdunkl. in Grün, 85 ganz ausgelöscht	Bis auf Spuren von Roth vollständ. Verdunkl.
Marzemino 1886. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 65 ccm Conit.	rein		Band zwischen 50—77, marte Absorption im rückwärtigen Theile.	47 an vollständig ausgelöscht.	42 ganz ausgelöscht.
		HCl	Starkes Band zwischen 50—92, intens. Absorpt. im weiteren Spectrum.	45 ganz ausgelöscht.	45 ganz ausgelöscht.
		NH_3	35—60 Band mit starker Verdunklung in Grün.	Bis auf geringe Helligkeitsspuren in Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Gleichmässig matte Absorption.	Mattes Band zwischen 53 und 77.	Starkes Band zwischen 48 und 85.
		HCl	Starkes Band zwischen 57 und 80.	Band zwischen 50 u. 90, Helligkeitsspuren in Blau.	56 an ganz ausgelöscht.
		NH_3	Schwacher Streif zw. 35 und 55.	37—57 Band, Verdunklung in Grün.	30—65 Band, im weiteren Theile Helligkeitssp.
Marzemino 1885. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein		Gleichmässig matte Absorption.	52—77 schwaches Band.	48 an vollständig ausgelöscht.
		HCl	Starkes Band zwischen 55 und 80.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Mattes Band zwischen 37 und 53, 100 an ausgelöscht.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Matte, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeutetes Band zwischen 55 u. 80.
		HCl	Stärkere Absorption in Grün, sonst gleichmässig.	53—83 mattes Band mit matter Verdunklung.	50—85 starkes Band mit intensiver Verdunklung im weiteren Theile.
		NH_3	Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Gelb und Roth.	38—83 Band, von 100 an ausgelöscht.	35—55 starkes Band, 90 an ausgelöscht.
Marzemino 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein		Schwach angedeutetes Band zwischen 60 u. 70.	Mattes Band zwischen 50 und 80.	Vollständig ausgelöscht von 45 an.
		HCl	50—85 starkes Band mit intensiver Verdunklung im violetten Theile.	48 an ganz ausgelöscht.	45 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	37—57 mattes Band, 112 vollständige Verdunklung.	30—57 Band mit geringen Helligkeitssp. in Grün.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Schwache gleichmässige Absorption.	55—80 schwach angedeutetes Band.	53—80 mattes Band.
		HCl	57—83 mattes Band mit undeutl. Grenzen.	Starkes Band zwischen 55 u. 90, Verdunklung in Violett.	50 an bis auf geringe Helligkeitsspuren in Grün ausgelöscht.
		NH_3	Matte Absorption in Gelb und Roth.	40—50 mattes Band, ausgelöscht von 100 an.	35—55 intensives Band, ausgelöscht von 85 an.

Tabelle X.

			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Special 1886. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien Trient. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmässige, iu Gelb und Grün stärkere Absorption.	53—75 sehr matt angedeutetes Band, 110 ausgelöscht
		HCl	Gleichmässige im Grün etwas stärkere Absorpt.	55—75 intensives Band mit matter Verdunklung in Blau und Violett.	50—87 Band im rückwärtigen Theile.
		NH_3	Matte gleichmässige, in Gelb und Roth stärkere Absorption.	Band zwischen 35 u. 55 Verdunklung in Grün, 80 an ausgelöscht.	35 uud 58 Band sehr intens.v, geringe Helligkeit in Grün.
	verdünnt		Sehr wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Stärkere gleichmässige Absorption.
		HCl	Gleichmässige wenig charakterist. Absorpt.	Schwach angedeuteter in Grün.	55—78 matter Streif und matte Verdunklung
		NH_3	Gleichmässige wenig charakterist. Absorpt.	Absorption in Gelb und Roth stärker, sonst gleichmässig.	35 und 52 Band sehr schwach, von 105 an vollständig ausgelöscht.
Special 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein		Gleichmässig matte Absorption.	Schwach. Band zwisch. 55 und 75.	55—85 mattes Band mit starker Verdunklung in violettem Theil.
		HCl	Mattes Band zwischen 55 und 80.	55—90 intensives Band mit stark. Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Gelb und Roth	33—53 mattes Band mit starker Verdunklung in Grün, 80 ausgelöscht.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.
		HCl	Schwache gleichmäss. Absorption.	57-85 mattes Band, matte Verdunklung im weiteren Theile.	52—85 mattes Band.
		NH_3	Schwache gleichmäss. Absorption.	Matte Absorption in Gelb und Roth.	38 52 schwach anged. Band, 105 an ausgel.
Geringer Tischwein 1887. Instituto agrario prov. St Michele. 50 ccm Wein = 45 ccm Conit. Tafel II.	rein		Gleichmäss. Absorption, weuig charakteristisch.	Stärkere gleichmässige Absorpt. mit angedeutet. Schatteu bei 65.	Matt angedeuteter Streif zwischen 55 uud 75. Fig. 13.
		HCl	58—80 mattes Band mit verschwommenem Ende.	Starkes Baud zwischen 55 und 92 mit intensiver Absorption.	52 an vollständige Dunkelheit. Fig. 14.
		NH_3	Schwach angedeuteter Streif in Roth u. Gelb.	35—50 Band starke Absorption in Grün, ausgelöscht von 82 an.	28 an vollständige Verdunklung. Fig. 15.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere wenig charakteristische Absorption.
		HCl	Gleichmässige in Grün, ein wenig stärkere Absorption.	50—80 Band mit verschwommenen Grenzen.	57—87 Band starke Absorption im weiteren Theile.
		NH_3	Schwache Absorption in Gelb	Schwache Absorption in Gelb und Roth.	37—52 angedeut. Streif, 85 vollständ. Verdklg.
Wein 1887 mit Zucker petiotisirt. Instituto agrario prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein		Matte gleichmässige Absorption.	57—78 Band mit verschwommenem Ende.	Band zwischen 54 und 80.
		HCl	Band mit verschwomm. Grenzen 60—85.	55—90 sehr starkes Band mit intensiver Verdunklung in Violett.	50 an vollständige Verdunklung
		NH_3	Matt angedeuteter Streif um 45, vollständ. Verdunklung von 110 au	36—54 starkes Band, starke Absorption in Grün, 84 an ausgelöscht.	30 an vollstäudige Absorption.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes	Matte gleichmässige Absorption.	Gleichmässige, iu Grün stärkere Absorption.
		HCl	Schwach angedeuteter Streif bei 85	Mattes Band zwischeu 55 und 82.	55—90 starkes Band, 120 an ausgelöscht.
		NH_3	Schwache Absorption in Gelb.	Stärkere Absorption in Gelb.	Matt angedeutet. Streif in Roth und Gelb.

Tabelle XI.

Wein			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Tiroler Special 1887. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien in Trient. 50 ccm Wein = 42 ccm Conit. Tafel I. Fig. 1, 2, 3.	rein		Gleichmässige Absorpt. im ganzen Spectrum.	Matt angedeutetes Band von 57—80.	Band zwischen 52 u. 85. Fig. 1.
		HCl	Band zwischen 55—85, gleichmässige Absorpt. im violetten Theile.	Starkes Band zwischen 50—90, in Violett intensivere Verdunklung.	Von 47 an vollständige Absorption im ganzen Spectrum Fig 2.
		NH_3	Absorption in Gelb und im übrigen Theile des Spectrum.	Matt angedeutetes Band bei 45.	Mattes Band zwischen 32 und 55, 80 an vollständige Absorption.
	verdünnt		Gleichmässige schwache Absorption im ganzen Spectrum.	Gleichmässig matte Abs. im ganzen Spectrum.	Schwach angedeuteter Streif zwischen 55—85.
		HCl	Schwach angedeuteter Streif bei 70.	Band mit verschwomm. Grenzen 55—90.	Starkes, scharf begrenzt. Band 53 - 97, in Violett intensiv. Verdunklung.
		NH_3	Schwache Absorption in Gelb, im übrigen Spectr. wenig Aenderung.	Stärkere Absorption in Gelb.	Band zwischen 38 u. 50, Verdunklung im viol. Theile.
Teroldego 1885 von A. Martinelli in Deutsch-Metz in Tirol. 30 ccm Wein = 56 ccm Conit. Tafel I. Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9.	rein		Von 55—75 leicht angedeutet. Schatt., im weit. Theile gleichm. Abs	Starkes scharf begrenztes Band von 50 - 85. Verdunklung im übrigen Theile. Fig. 4.	Vollständige Absorption von 47 an.
		HCl	Intensives Band zwisch. 52 und 82, matte Verdunklg. im viol. Theile.	Vollständ. Absorption von 47 an. Fig. 5.	Absorption von 45 an sehr intensiv.
		NH_3	Band scharf begrenzt zwisch. 35 53, 95 vollständige Verdunklung.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht. Fig. 6.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption von 55 an.	Absorpt. von 50 gleichmässig über das ganze Spectrum. Fig. 7.
		HCl	Angedeuteter Schatten bei 70	Band zwischen 57 und 80.	Starkes Band zwischen 55 u. 85. Intens Verdklg in Violett Fig. 8.
		NH_3	Absorption von Gelb.	In Gelb stärkere Absorption.	Schwach. Streif zwisch. 35 u. 50, von 105 an ausgelöscht. Fig 9
Hügelwein 1887 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 30 ccm Conit.	rein		Schwach angedeuteter Schatten zwisch. 60—70.	Band zwischen 55 u. 82, in Violett Verdunklung.	50—85 stark. Band, starke Verdklg. in Violett Fg. 10.
		HCl	Band zwischen 55—80 mit verschwommenen Umrissen.	Starkes Band zwischen 50 u. 90. Sehr intensive Verdklg. im weit. Theile.	Von 50 an vollkommen ausgelöscht. Fig. 11.
		NH_3	Schwache Absorption bei 45.	35—52 Band, Verdklg. in Grün, v 90 an vollst. Abs.	35—60 Band, v. 7 an vollständ Verdunkl. Fig. 12.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectrosk. Bildes.	Schwach angedeuteter Schatten bei 65.	Mattes Band zwischen 60 und 80.
		HCl	Schwacher Schatten von 60—80.	Mattes Band zwischen 57 und 85.	Starkes Band zwischen 55 und 90
		NH_3	Schwache Absorption von Gelb und einem Theil von Grün	Angedeuteter Schatten bei 45, vollständige Absorption von 105 an	35 53 schwach. Streifen vollkommene Absorpt. von 100 an
Ordinario 1887. Gräfl. Wolkenstein'sche Kellereien in Trient. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein		Gleichmässige Absorpt. im ganzen Spectrum.	Mattes Band zwischen 55 u. 80, 120 vollständ. Absorption	Starkes Band v. 50—85, intensive Verdunklung in Violett, 120 vollständ.
		HCl	Schwach angedeutetes Band zwischen 60—85.	Starkes Band zw 55 u. 90, in Violett matte Verdklg.	Von 50 an vollkommen ausgelöscht
		NH_3	Schwach angedeuteter Streifen bei 45.	Band zwischen 35 u. 50, von 85 an total ausgel.	Bis auf geringe Spuren v. Roth vollkomm. ausgel
	verdünnt		Gleichmäss. uncharakteristische Absorption.	Schwache gleichmässige Absorption.	Schwache gleichmässige Absorption.
		HCl	Gleichm. Abs., in Gelb u. Grün ein wenig stärker.	Band mit verschwomm. Umrissen zwisch. 60 u. 80.	Mattes Band zwischen 55 und 90
		NH_3	Schwache Absorption in Gelb.	Absorption von Gelb, ausgelöscht von 110 an.	Schwach. Streif b. 45, 95 an vollständ. Verdklg.

Tabelle XII.

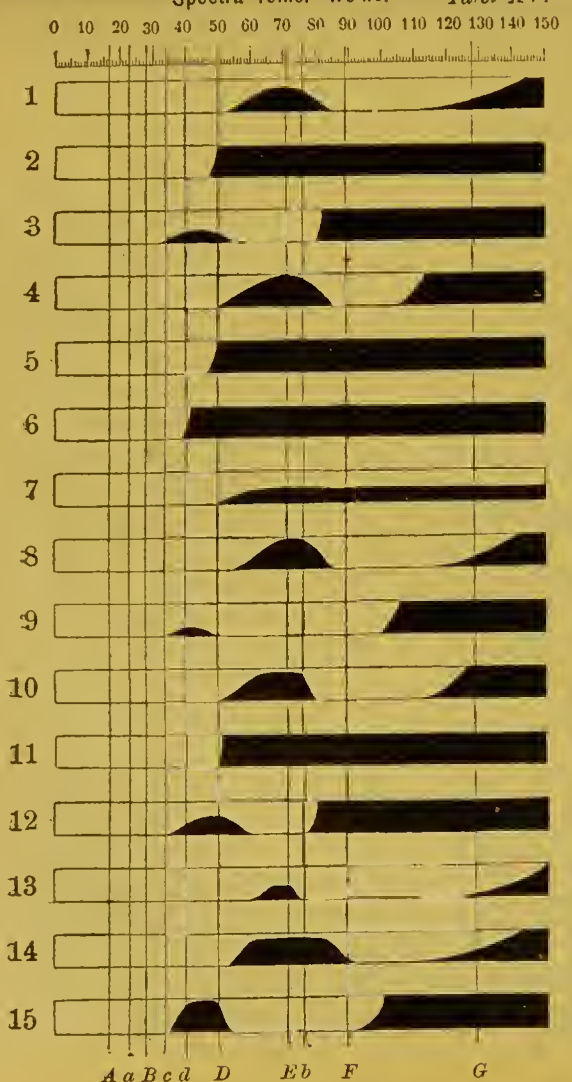
Wein			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Nero 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein		Schwache, in Gelb und Grün stärkere Absorpt	Band zwischen 52—82, 120 an totale Verdunkl.	Starkes Band zwischen 53 und 90.
		HCl	Scharf begrenztes Band mit intens. Verdunklung im violetten Theile.	Vollständig ausgelöscht von 50 an.	47 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Band zwischen 36 u. 53, von 100 an vollständ. Verdunklung.	32 total ausgelöscht.	Vollständige Verduuklung.
	verdünnt		Schwache gleichmäss. Absorption im ganzen Spectrum.	Gleichmäss. Absorptiou, schwach angedeuteter Schatten bei 70.	Band mit verschwomm. Greuzen 55—80.
		HCl	Band mit verschwomm. Grenzen zw. 60—85.	Sehr intensives Band zwischen 55 und 90, starke Absorptiou in Blau uud Violett.	Sehr starkes Band zw. 55 u 100, sehr intens. Verdunklung in Violett.
		NH_3	Schatten bei 50 gleichmässige Absorption.	Band zwischen 38 u. 52, von 105 an total ausgel.	37 und 57 Band ganz ausgelöscht von 90 an.
Tischwein 1887 nach italienischem Typus Instituto agrario prov. St. Michele. 30 ccm Wein = 50 ccm Conit. Tafel I. Fig. 13, 14, 15.	rein		Band zwischen 60—75 mit verschw. Grenzen. Fig. 13.	Mattes Band zwischen 52 und 80, vollständig ausgelöscht von 120.	Starkes Band zwischen 50 und 90, intensive Verdunklung in Violett.
		HCl	Sehr dunkles Band zw. 53 und 92. Fig. 14.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung
		NH_3	Intens. Band zw. 35 u. 55, ausgel. von 100. Fig 15.	Intensives Band zw. 35 und 60, von 80 an vollständig ausgelöscht.	Bis auf geringe Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Matte gleichmässige Absorption im ganzen Spectrum.	Schwach angedeutetes Band bei 65.
		HCl	Schwach angedeutete Verdunklung bei 60.	Band zwischen 55 u. 90 mit verschw. Grenzen.	Mattes Band zwischen 50 und 90
		NH_3	Absorption in Gelb, sonst gleichm. stark.	Schwaches Band zwischeu 40 und 50.	38—55 Band mit verschwommenen Grenzen, 90 an ausgelöscht.
Negrara 1887. Cantine Barone Moll. Villa Lagarina Tirolo. 50 ccm Wein = 60 ccm Conit.	rein		Mattes Band zw. 55 u 80, 130 vollständ Verdunkl.	47 vollständ. ausgel.	47 an vollständig ausgelöscht.
		HCl	Starkes, scharf begrenzt Band zwischeu 55 u. 85.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an ganz ausgelöscht.
		NH_3	Intens. Band zw. 35 u. 60, ausgelöscht von 105 au.	30 an totale Verdunkl.	Bis auf Spuren von Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Angedeuteter Schatten bei 70.	Mattes Band zwischen 53 und 80.	Band zwischen 53 u. 90, 120 ausgelöscht.
		HCl	Mattes Band zwischen 55 uud 85.	Intensives Band zwischen 52 und 92.	50 an total ausgelöscht.
		NH_3	Schwaches Band zwischen 38 und 52.	Band zwischen 35 u. 55, 105 an vollkommen verdunkelt.	33—68 starkes Band, vollständ. Verdunklung von 88 an.
Wein 1887. Mit Sprit petiotisirt. Instituto agrario prov. St. Michele. 50 ccm Wein = 55 ccm Conit.	rein		Sehr schwach anged. Schatten bei 70.	57—80 mattes Baud mit verschwomm. Rändern.	55—85 mattes Band, starke Verdunklung im violetten Theile.
		HCl	Starkes Band zwischen 55 und 90.	Vollständ. Verdunklung von 55 an.	Von 50 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Schwaches Band zwischen 45 und 55.	Mattes Band zwischen 32 und 58, vollständig ausgelöscht von 82 an.	32 ganz ausgelöscht.
	verdünnt		Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Gleichmässige, wenig charakt. Absorption.	Schwach angedeuteter Schatten um 65.
		HCl	Mattes, undeutlich begrenztes Band 60—85.	Starkes Baud zwischen 55 und 90.[1]	Intensives Baud zwischen 55—100.
		NH_3	Angedeuteter Schatteu bei 50.	Schwaches Band zwischen 38—60.	35—55 Band, 95 ganz ausgelöscht.

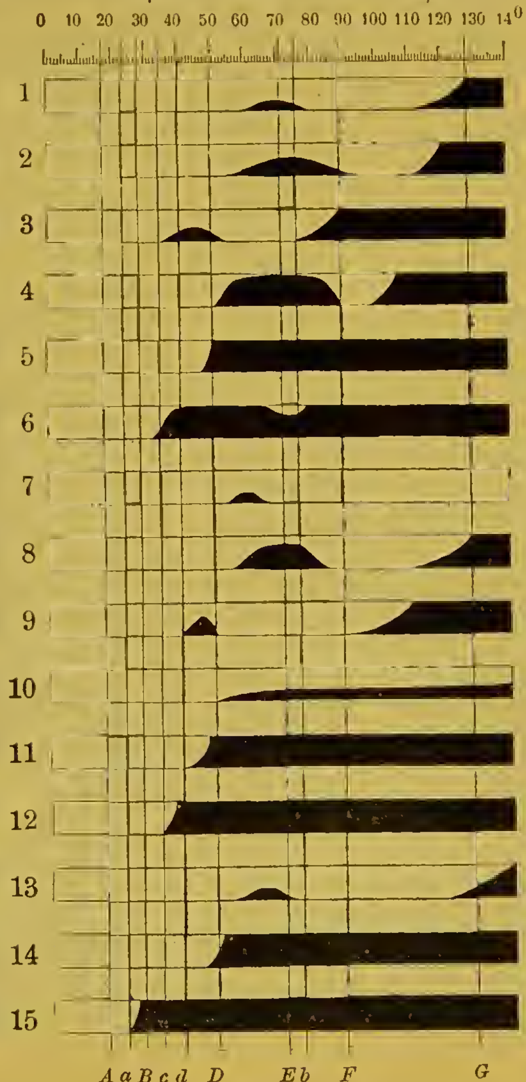
Tabelle XIII.

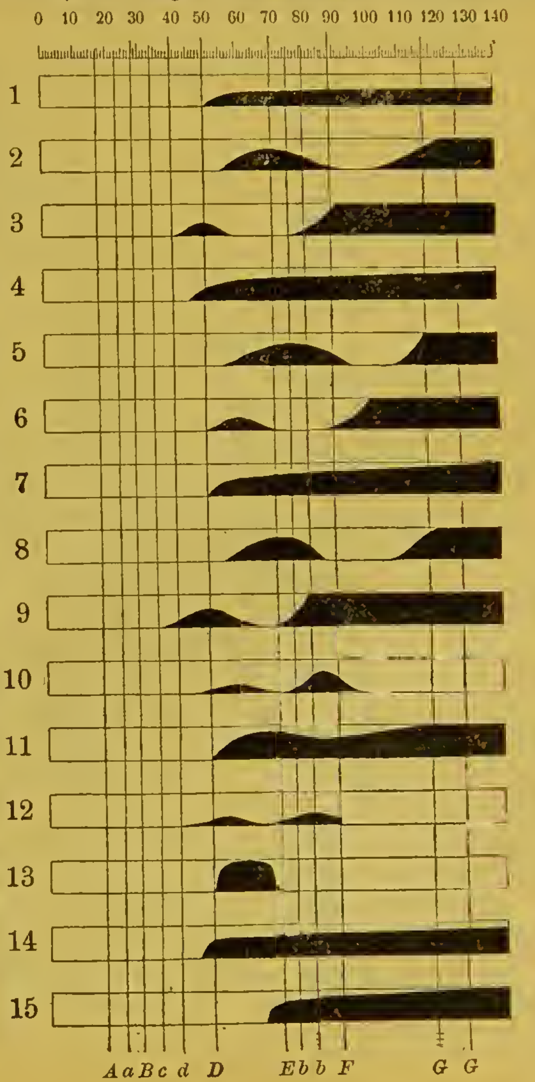
			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Roth Special 1887 von F. Birgl in Girlan. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein		Gleichmässige Absorpt., etwas stärker in Grün.	Mattes Band zwischen 55 und 77.	Intensives Band zwisch. 52 und 83.
		HCl	57 u. 80 Band mit matter Abs. im violetten Theile.	55 vollst. Verdunklung.	50 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	45—52 mattes Band mit Verdunklung im violett Theile.	35—60 intensives Band, vollständige Verdunklung von 85 an.	Bis auf Spuren in Roth vollständig ausgelöscht.
	verdünnt		Schwache gleichmässige Absorption.	Matte gleichmässige Absorption.	Matt angedeuteter Streif um 65.
		HCl	58—82 Band mit verschwommenem Ende.	Starkes Band zwischen 55 und 90.	52 an vollständige Verdunklung.
		NH_3	Absorpt. in Gelb u. Roth.	48—52 schwach angedeutetes Band, 105 an ausgelöscht.	35-52 mattes Band, 90 ganz ausgelöscht.
Rother Tischwein 1887 von demselben. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein		Schwach angedeutetes Band bei 60.	57 u. 80 mattes Band mit matter Verdunklung.	50—85 starkes Band, 120 ausgelöscht.
		HCl	Starkes Band zwischen 55 und 85.	52 an vollständig ausgelöscht.	50 an vollständige Verdunkluug.
		NH_3	38 und 55 mattes Band, 110 vollständ. ausgel.	35-60 starkes Band mit intensiver Verdunklung im violetten Theile.	34 bis auf geringe Spuren in Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässig matte Absorption.	Stärkere Absorption in Grün, sonst gleichmäss
		HCl	Matte Absorption zwischen 60 und 80.	55 und 90 starkes Band mit intens. Verdunklg.	53—95 intensives Band, intensive Verdunklung in Violett.
		NH_3	Schwache Absorption in Gelb.	48—55 mattes Band, ausgelöscht von 100.	40—60 Band, 95 Verdunklung.
Teroldego 1886 von Tschurschenthaler in Bozen. 50 ccm Wein = 40 ccm Conit.	rein		Gleichmässig matte Absorption.	Band zwischen 55 u. 85, starke Verdklg. in Viol.	48 an vollständig ausgelöscht.
		HCl	55—90 starkes Band mit matter Verdunklung im weiteren Theile.	48 an ganz ausgelöscht.	47 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	35-55 Band, ausgelöscht von 105 an.	30-57 Band mit gering. Helligkeitspur. in Grün.	Vollständige Verdunklg.
	verdünnt		Schwache wenig charak. Absorption.	55—80 schwach angedeutetes Band.	55—80 mattes Band mit verschwomm. Greuzen
		HCl	57-83 mattes Band mit undeutlichen Grenzen.	Starkes Band zwischen 55 und 90.	53-98 starkes Band, intensive Absorption.
		NH_3	Absorption in Gelb und Roth.	40 und 50 mattes Band ausgelöscht von 100 an.	35-55 Band, 85 an ausgelöscht.
Rioja. Spanischer Wein. 20 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein		Gleichmässige Absorpt., ein wenig stärk. in Grün.	50 an vollständige Verdunklung.	50 an vollständ. Absorpt.
		HCl	55—85 schwacher Streif.	50—90 intens Band mit starker Verdunkluug.	50 an ausgelöscht.
		NH_3	Schwaches Band b. 45.	Intensiv. Band zwischen 35-60.	Bis auf geringe Spuren in Roth ausgelöscht.
	verdünnt		Schwache gleichmässige Absorption.	50—80 schwaches Band.	50 an ausgelöscht.
		HCl	Wenig charakt. Absorpt.	Gleichmäss Absorption, etwas stärker in Grün.	50—85 starkes Band.
		NH_3	Absorption in Gelb.	Schwacher Streif zwisch. 35 und 50.	35-55 intensives Band, 80 an Verdunklung.

Tabelle XIV.

Wein			Einfache Schicht	Doppelte Schicht	Dreifache Schicht
Aragon. Spanischer Wein. 10 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein		Starkes Band zwischen 50 und 85 mit Verdunklung in Violett.	45 vollständ. Verdunkl.	Vollständ. Verdunklg.
		HCl	Intensives Band zwisch. 50 und 90.	45 vollständig ausgel.	45 vollständig ausgel.
		NH_3	35—55 starkes Band, 100 an ausgelöscht.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Schwacher Streif in Grün.	50—90 intens. Band mit starker Verdunklung im violetten Theil.	45 vollständig ausgel.
		HCl	Schatten in Grün, sonst gleichmässig.	50—90 sehr intens. Band.	50 totale Verdunklung.
		NH_3	Absorption in Gelb.	35 u. 55 schwach. Streif.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.
Huesca. Spanischer Wein. 12 ccm Wein = 50 ccm Conit.	rein		Mattes Band zwischen 55 u. 85, Verdunklung in Violett.	Vollständ. Absorption von 45 an.	40 an vollständ. Absorpt.
		HCl	50 an intensive Verdunklung.	50 an vollständ. Absorpt.	45 an vollständ. Absorpt
		NH_3	30—60 Band sehr intens., 80 an vollst. Absorption.	Totale Verdunklung.	Vollständig ausgelöscht.
	verdünnt		Wenig Aenderung des spectroskop. Bildes.	Gleichmäss. Absorption.	55—85 schwach angedeutetes Band.
		HCl	Gleichmäss. Absorption, etwas stärker in Grün.	Schatten zwisch. 55 u. 85, undeutliche Grenzen.	50—90 intensives Band.
		NH_3	35—55 schwacher Streif, 120 an Verdunklung.	35—56 scharfes Band, 85 vollständ. Verdunklg.	Bis auf Spuren v. Roth ausgelöscht.
Chateau Bronzac. Bordeaux-Wein.	rein		Starkes Band zwischen 55 und 85, Helligkeitsspuren in Blau.	48 an ausgelöscht.	45 an ausgelöscht.
		HCl	Vollständ. ausgelöscht von 50 an.	Vollständig ausgelöscht von 45 an.	45 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Intens. Band zwisch. 35 u. 60. 90 an ausgelöscht.	30 an ausgelöscht.	Totale Verdunklung.
	verdünnt		Streifenartige Verdunklung bei 65.	55—85 mattes Band, 130 an ausgelöscht.	50—90 intens. Band mit sehr intens. Verdunklung in Violett.
		HCl	55—85 Absorptionsband.	50 an ausgelöscht.	48 an vollständig ausgelöscht.
		NH_3	Absorption in Gelb.	40—55 schwaches Band.	35—60 starkes Band, 85 ausgelöscht.
Larosa — St. Julien. Bordeaux-Weine.	rein		Schwache gleichmässige Absorption.	Stärkere gleichmässige Absorption.	Intensivere gleichmäss. Absorption.
		HCl	Band mit verschwomm. Grenzen zwisch. 55 u. 85.	50 an vollständ. Absorpt.	50 an intens. Absorpt.
		NH_3	Schwach angedeuteter Streif bei 45.	Band zwischen 35 u. 55, Helligkeitsspur. in Grün.	30 an ausgelöscht.
	verdünnt		Sehr schwache gleichmässige Absorption.	Gleichmässige ein wenig stärkere Absorption	55 allmählige Verdunkl.
		HCl	Gleichmäss. Absorption, ein wenig stärk. in Grün.	Gleichmässig starke Absorption.	55 vollständige Verdunklung.
		NH_3	Absorption in Gelb.	40—55 schwaches Band.	Starkes Band zwischen 35 u 60, 85 ausgelöscht.

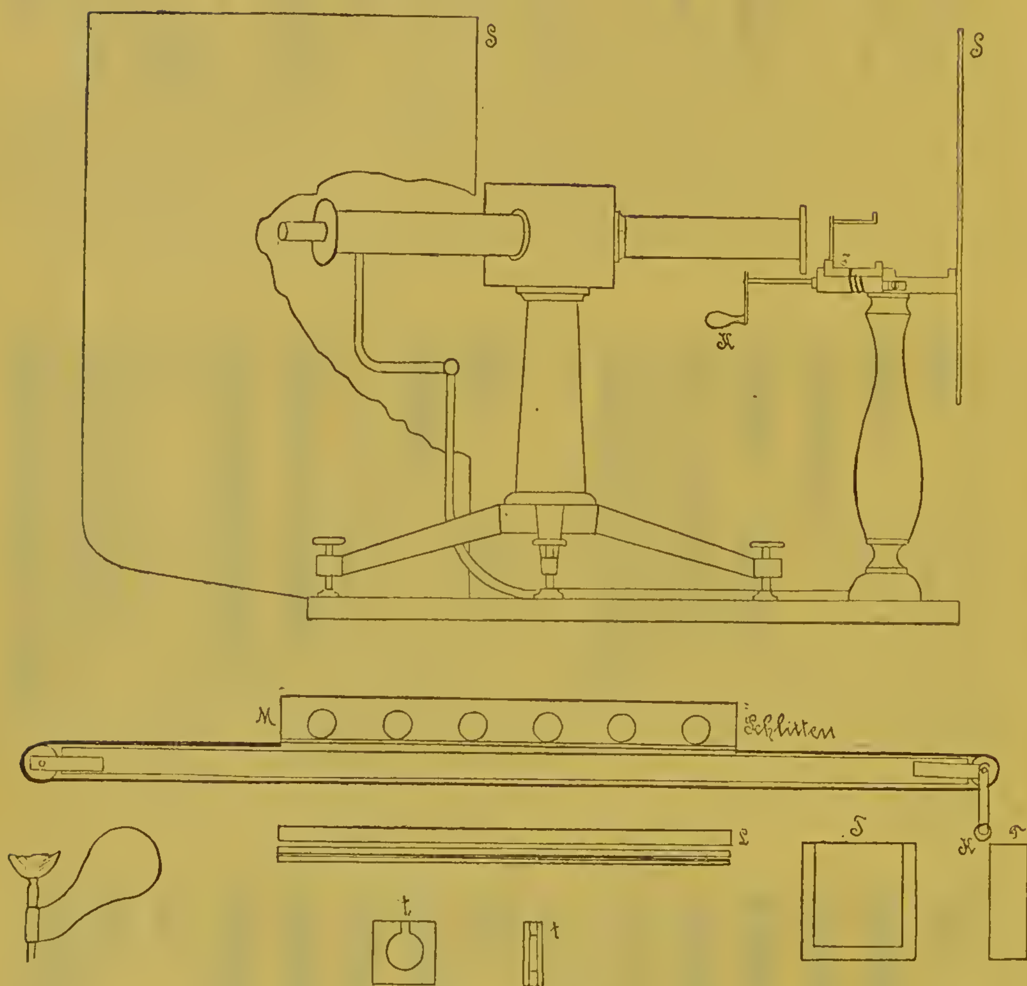

Spectra reiner Weine. Tafel XV.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
A a B c d D Eb F G


Spectra reiner Weine. Tafel XVI.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
A a B c d D Eb F G


Spectra einiger Farbstofflösungen. Tafel XVII.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
A a B c d D E b b F G G

Tafel XVIII.

Spectralapparat mit Schlittenvorrichtung.



Kritische Studien über die Trennung und Bestimmung von Nickel und Kobalt

von

Constantin Krauss.

Die scharfe Trennung von Kobalt und Nickel und eine sichere und schnelle Bestimmung der beiden Elemente nebeneinander ist, seit der Werth und die Bedeutung dieser Metalle für die Technik von Jahr zu Jahr sich steigern, ein eifriges Bestreben der Analytiker. „Es haben, schreibt H. Rose in seinem Handbuch der analytischen Chemie (pag. 159), die berühmtesten Chemiker dafür mehr oder weniger passende Methoden vorgeschlagen"; aber alle diese Methoden (so könnte man, wenn es erlaubt ist, den Satz des Altmeisters der chemischen Analyse ergänzen), selbst die genialsten, laboriren ohne Ausnahme an dem einen Fehler, dass sie eine ausserordentlich mühselige und zeitraubende Arbeit für sich beanspruchen, die sich in sehr vielen Fällen wegen der grossen Schwankungen in den gewonnenen Werthen nicht einmal bezahlt macht. — Wer sich längere Zeit eingehend mit der Bestimmung dieser beiden Elemente beschäftigt hat, der wird erst voll und ganz die Schwierigkeiten zu würdigen wissen, welche der Praktiker in der Technik zu überwinden hat, dem nicht das Laboratorium einer deutschen Hochschule zur Verfügung steht, dem es vor allen Dingen auch darauf ankommt, die Analyse in kürzester Zeit fertig zu stellen und der, wenn er seine Analyse nach der einen oder der andern der vorgeschlagenen Methoden fertig gestellt hat, in den meisten Fällen noch darüber in Zweifel sein muss, ob die gefundenen Werthe auch die richtigen sind, da die wenigsten der in Vorschlag gebrachten Bestimmungen bisher auf ihre Schärfe geprüft worden sind.

Ich unternehme es daher, angeregt durch meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Hilger, der gerne eine kritische Prüfung der verschiedenen Trennungsmethoden von Kobalt und

Nickel auf ihren Werth und Unwerth wünschte, Experimentalstudien über diesen Gegenstand durchzuführen, deren Resultate in Nachstehendem mitgetheilt werden.

Bevor jedoch die einzelnen Methoden einer kritischen Besprechung unterworfen werden, sei noch bemerkt, dass zu allen angestellten Versuchen eine Normal-Nickel beziehungsweise Normal-Kobaltlösung in Verwendung genommen wurde, welche genau 10 gr Kobalt resp. 10 gr Nickel auf das Liter enthielt. Es war dies wünschenswerth, um alle Methoden unter den gleichen Verhältnissen prüfen zu können, und die Vergleichung der erhaltenen Resultate unter einander zu erleichtern. Die Darstellung der Lösungen war folgende: Chemisch reines Kobaltchlorür oder besser Purpureokobaltchlorid (von Kahlbaum) wurde, um das Wasser, resp. den Ammoniak zu entfernen, schwach geglüht; der resultirende Rückstand wurde in eine schwerschmelzbare Glasröhre gebracht und diese, unter Durchleiten eines starken Wasserstoffstromes im Verbrennungsofen allmählich zur Rothglut erhitzt. Nachdem keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen, liess man im Wasserstoffstrom erkalten und erhielt so ein metallisches chemisch reines Kobalt in Form von schwammigen grauen Massen und metallglänzenden Häuten. Man wägt hiervon genau 10 gr ab, löst in concentrirter Salzsäure, verdampft im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit kaltem Wasser auf und verdünnt zu genau einem Liter. Die Normal-Nickellösung wurde dargestellt, indem man käufliches Nickelchlorür, das auf seine Reinheit mit Schwefelwasserstoff und Natriumacetat geprüft worden, mittels Oxalsäure fällte; das erhaltene, decantirte Oxalat in Ammoniak löste, filtrirte und das Filtrat verdunsten liess. Das aus der prachtvoll blauen Lösung sich zuerst abscheidende Nickeloxalat, welches vollkommen Kobalt frei war, wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und im Verbrennungsofen wie das Kobalt reducirt.

Im Anschluss hieran sei noch bemerkt, dass die Reduction im Gasofen der von A. Winkler[1]) vorgeschlagenen im glasirten Porcellantiegel unbedingt vorzuziehen ist, denn einmal hält es ungemein schwer, im Tiegel ein völlig reducirtes Kobalt zu erhalten, da die Erwärmung nur von unten und der Seite geschehen kann,

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. III. 420; auch Journal f. prakt. Chem. XCII. 449.

während der Wasserstoff, von oben eintretend, nur schwer zur vollen Wirkung gelangen kann; ferner kann man nur sehr geringe Mengen in Angriff nehmen, und muss, will man rasch zum Ziel gelangen, das Gebläse in Anwendung bringen, in Folge dessen ein Porcellantiegel kaum mehr als zweimal zu gebrauchen ist. Alle diese Missstände fallen bei der Reduction im Verbrennungsofen fort und es gelingt in kürzester Zeit, 40 bis 50 gr metallisches Kobalt resp. Nickel zu erhalten.

A. Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Elemente in ihren höheren Oxydationsstufen gründen.

1. Dr. A. Jorissen[1]) schlägt vor, die Metallsalze mit KOH und Bromwasser zu oxidiren, hierauf in der Kälte, ohne zu filtriren, 1 bis 2 ccm Cyankaliumlösung hinzuzufügen und zu filtriren. Nickel soll in Lösung gehen, während Kobalt ungelöst zurückbleibt. Der Verfasser gibt selbst an, dass die Methode nicht anwendbar sei, wenn viel Nickel neben wenig Kobalt vorhanden ist.

Die Methode ist überhaupt für quantitative Zwecke völlig ad acta zu legen, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt:

Ein Gemisch, enthaltend je 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurde nach Zusatz von Kalihydrat mit Bromwasser oxydirt, die Lösung gekocht bis keine Gasentwicklung mehr stattfand, hierauf bis zur Temperatur des schmelzenden Eises abgekühlt und mit 2 ccm conc. Cyankaliumlösung tüchtig umgeschüttelt, hierauf filtrirt. Das Filtrat war tief goldgelb gefärbt; als mit eiskaltem Wasser ausgewaschen wurde, ging eine tiefbraune Flüssigkeit durch's Filter, die sich auf das ursprüngliche Filtrat schichtete. Es wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser vollkommen rein war. Das Filter wurde verbrannt und sammt Rückstand im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom geglüht. Das gefundene Kobalt betrug 0,07350 gr. Der geglühte Rückstand wurde nochmals mit kochendem Wasser ausgefüsst und wieder im Wasserstoffstrom geglüht. Es resultirten jetzt 0,07310 gr Kobalt. Das Waschwasser reagirte schwach alkalisch. Das das Nickel enthaltende Filtrat wurde zweimal mit Königswasser zur Trockne verdampft und mit Kaliumnitrit aus essigsaurer Lösung

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. XXI. 208.

das in Lösung gegangene Kobalt ausgefällt. Gefunden wurden noch 0,0269 gr Kobalt. Nickel wurden 0,101 gr gefunden. Das auf dem Filter zurückgebliebene Kobaltsesquioxyd erwies sich Nickel frei.

Bei einem zweiten Versuche wurden 0,1 gr Nickel und 0,05 gr Kobalt angewendet. Nach dem Auswaschen war fast nichts mehr auf dem Filter.

Wendet man zu wenig Cyankaliumlösung an, so geht nicht alles Nickel in Lösung, wendet man zu viel an, so löst sich ein Theil des Kobalts mit auf.

2. A. Terreil[1]) schlägt vor, die Lösung der beiden Metallsalze mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der gebildeten Oxydulhydrate zu versetzen, zum Kochen zu bringen und so lange Kaliumpermanganatlösung zufliessen zu lassen, bis die Lösung durch Ueberschuss desselben einige Augenblicke violett bleibt. Hierauf soll man Salzsäure bis zur vollständigen Wiederauflösung des gebildeten Manganniederschlages hinzusetzen und die Flüssigkeit noch 20 bis 25 Minuten bei mässiger Wärme halten. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte soll sich alles Kobalt als Roseokobaltchlorid in Form eines rothvioletten Pulvers abscheiden. Der Niederschlag wird abfiltrirt, erst mit verdünnter kalter Salzsäure oder Salmiaklösung, dann mit Weingeist von gewöhnlicher Stärke ausgewaschen. Das Nickel haltige Filtrat erhält man im Kochen bis aller Weingeist entfernt ist, übersättigt mit Ammoniak und setzt Permanganat oder unterchlorigsaures Alkali zu und erhitzt zum Sieden. Nach des Verfassers Angaben schlägt sich alles Mangan nieder und Nickel bleibt in Lösung.

Die nach diesem Verfahren vorgenommenen Versuche waren durchaus ohne jeden befriedigenden Erfolg. Man erhielt in einigen Fällen sofort, in einigen erst nach 24 Stunden, in einigen erst nach 8 bis 14 Tagen und in einigen Fällen überhaupt gar keinen Niederschlag von Roseokobaltchlorid. Die erhaltenen Niederschläge waren meist sehr gering, in keinem einzigen Falle wurde sämmtliches Kobalt ausgefällt. In einem Falle resultirte beim Lösen des Manganniederschlages mit Salzsäure eine goldgelbe Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen gelbe Kryställchen des Luteosalzes abschieden.

---

[1]) Compt. rend. 62.

Was die Trennung des Mangans vom Nickel anbetrifft, so wurde stets eine geringe Menge Nickeloxydul mit niedergerissen.

3. M. G. Delvaux:[1]) Die Lösung beider Metallsalze wird mit Ammoniak im Ueberschuss bis zur Wiederlösung der Oxydulhydrate versetzt und so lange Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd rosa gefärbt bleibt. Man fällt nun mit reiner Kalilauge. Der Niederschlag soll nach Verfasser neben geringen Mengen Kobalt, Manganhydroxyd und alles Nickel als Oxydulhydrat enthalten. Man löst denselben in Salzsäure, behandelt ihn wie zuvor mit Ammoniak, Kaliumpermanganat und Kalilauge. Das Kobalt soll nun vollkommen in Lösung sein. Man säuert die vereinigten Filtrate mit Essigsäure an und fällt das Kobalt durch Schwefelwasserstoff. Den Niederschlag von Nickel und Mangan löst man in Salzsäure und versetzt mit Ammoniak; bei genügend langem Stehen scheidet sich Mangan unter Einfluss der Luft als Oxyduloxydhydrat vollkommen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und das Nickel mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Ein Gemisch beider Metallsalze, enthaltend 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurde wie oben angegeben, behandelt. Man erhielt 0,0974 gr Kobalt wieder, das noch wägbare Spuren Nickel enthielt. Nickel wurde bedeutend zu viel gefunden, der Nickelniederschlag war stark Kobalt und Mangan haltig. Weitere Versuche mit wechselnden Mengen von Kobalt und Nickel hatten denselben Misserfolg. Selbst bei tagelangem Stehen fiel nicht alles Mangan heraus.

4. O. Vortmann[2]) wendet als Oxydationsmittel unterchlorigsaures Natrium an. Man versetzt die ammoniakalische, Salmiak enthaltende Kobalt-Nickel-Lösung mit unterchlorigsaurem Natron; es erfolgt schon in der Kälte eine vollkommene Oxydation, was man daran erkennen soll, dass sich die Flüssigkeit tiefroth färbt und auf Zusatz von Wasser kein basisches Kobaltsalz mehr ausfällt. Kocht man, so geht die Oxydation noch schneller vor sich: nach wenigen Minuten nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an und enthält das Kobalt als Luteosalz. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser und setzt etwas Kalilauge hinzu, so soll sich alles Nickel sofort als Oxydulhydrat abscheiden.

---

[1]) Compt. rend. 92. 723.

[2]) Monatsh. f. Chem. 4. I. H.

In dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben fast genau dieselben Resultate und Erfahrungen wie die vorher besprochene Methode. Es wurde fast stets zu wenig etwas Nickel haltiges Kobalt und zu viel etwas Kobalt haltiges Nickel gefunden. Die gefundenen Werthe sind selbst für die Praxis nicht genügend.

5. Nach O. Popp[1]) soll sich beim Kochen einer Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösung mit essigsaurem und unterchlorigsaurem Natron nur das Nickel als Oxyd abscheiden, das Kobalt soll schwarz in Lösung bleiben.

Von mehreren in dieser Richtung hin angestellten Versuchen sei hier einer der charakteristischsten gegeben.

Angewendet wurden 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel, gefunden wurden 0,0872 gr Kobalt und 0,113 gr Nickel.

6. Gibbs und H. Rose[2]) empfehlen eine Trennung beider Elemente durch Kochen mit Bleihyperoxyd.

Selbst nach mehrstündigem Kochen mit frisch bereitetem Bleihyperoxyd enthielt das Filtrat noch wägbare Spuren von Kobalt. (Sieh hierzu auch Ganhe, Zeitschr. f. anal. Chem. II. 73 ff.)

7. E. Fleischer[3]) bringt folgendes maassanalytische Verfahren in Vorschlag: Man bringt die beiden Metallsalze enthaltende Lösung auf ein bestimmtes Volumen, welches man genau halbirt; beide mittels Kalihydrat alkalisch gemachte Hälften kocht man mit unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat. Aus der einen Hälfte filtrirt man das ausgeschiedene Kobaltsesquioxyd plus Nickelsesquioxyd ab und bringt den Niederschlag in eine mit Schwefelsäure versetzte überschüssige Eisenoxydulsalzlösung von bestimmtem Gehalt; den nicht oxydirten Theil des Eisenoxyduls misst man mit Chamäleon zurück und erfährt so die Menge des Kobalt plus Nickel. Den Niederschlag der anderen Hälfte kocht man mit Ammoniak, wodurch alles Nickeloxyd zu Nickeloxydul reducirt werden soll, während Kobaltoxyd unverändert bleibt und nunmehr in oben erwähnter Weise gleichfalls maassanalytisch bestimmt wird.

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 131. 363.
[2]) Pagg. Annal. 110. 413.
[3]) Journ. prakt. Chem. N. F. II. 48.

Zur Prüfung dieser Methode wurden folgende Maassflüssigkeiten dargestellt:

1. Chamäleonlösung: circa 5 gr Kaliumpermanganat wurden in einem Liter destillirten Wassers gelöst und der Liter auf reinen Klaviersaitendraht gestellt.
   1 ccm Chamäleon = 0,0082245 gr Eisen.
2. Eisenoxydulsalzlösung: 35 gr Eisenammoniumsulfat (Mohr, Titrirmeth. 1886. 207.) wurde unter Zusatz von Schwefelsäure in genau 500 ccm Wasser gelöst.
   1 ccm Eisenammoniumsulfatlösung = 1,2125 ccm Chamäleon = 0,01 gr Fe = 0,00954 gr Ko.
3. Unterchlorigsaures Natron: Ein kräftiger Chlorstrom wurde in eine concentrirte, mit Eis abgekühlte Sodalösung so lange eingeleitet, bis sich die ausgeschiedenen Salze wieder gelöst hatten.

Es wurden nun wechselnde Mengen der Nickel- und der Kobaltlösung mit einander vermischt, mit Kalilauge gefällt, unterchlorigsaures Natron zugesetzt und erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand; hierauf wurde nach der Fleischer'schen Angabe weiter verfahren und titrirt. Aus einer grossen Reihe von Versuchen seien in folgender Tabelle einige der charakteristischsten gegeben:

Kobalt		Nickel	
Angewendetes Co	Gefundenes Co	Angewendetes Ni	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,15	0,1627	0,15	0,13356
0,1	0,1104	0,1	0,08777
0,05	0,0573	0,05	0,0458
0,025	0,0258	0,025	0,0226
0,005	0,0052	0,005	0,0046

Man gelangte, wie die Tabelle zeigt, zu der eigenthümlichen Thatsache, dass man bei der Oxydation eines Kobaltsalzes mittels Alkali und unterchlorigsaurem Natron eine Oxydstufe des Elementes erhält, die höher als R_2O_3 liegt, während bei Nickel gerade das Gegentheil stattfindet; dort liegt das unter denselben Verhältnissen erhaltene Oxydationsproduct stets unter R_2O_3.

Hat man es mit einem Gemisch beider Metalle zu thun, so gleicht sich der Fehler gegenseitig etwas aus, und man erhält für die Praxis noch allenfalls genügende Resultate.

Was den zweiten Theil des Fleischer'schen Verfahrens anlangt, die Reduction des Nickelsesquioxydes mittels Ammoniak, Titration des Kobaltsesquioxydes und Bestimmung des Nickels aus der Differenz, so ist dasselbe insofern schon zu verwerfen, weil man, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, stets erheblich mehr Kobalt auf Kosten des Nickels finden würde. Ausserdem aber ist zu bemerken, dass die Reduction des Nickelsesquioxydes durch Ammoniak durchaus nicht so glatt und schnell geschieht, als man es nach den Fleischer'schen Angaben erwarten sollte. Die Reduction ist im Gegentheil eine sehr langsame, und nur sehr starkes Ammoniak liefert einigermassen befriedigende Resultate. Auch ist die stark tingirende Kraft beider Metallsalze einer Chamäleontitration durchaus nicht günstig.

8. E. Donath[1]) und J. Mayrhofer[2]) modificiren das Fleischer'sche Verfahren dahin, dass sie in der einen Hälfte der Substanz die Metalle mittels KOH als Oxydule fällen und hierauf festes Jod oder concentrirte Jodlösung zusetzen, wodurch das Kobaltoxydulhydrat in das Oxydhydrat oxydirt wird, während das Nickeloxydulhydrat intact bleiben soll. In der andern Hälfte der Substanz oxydiren sie beide Elemente mittels unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser. Die Bestimmung ist gleichfalls eine titrimetrische, indem die entstandenen Oxyde in einem geeigneten Apparat mittels Chlorwasserstoffsäure gelöst werden, das frei werdende Chlor in eine Jodkaliumlösung geleitet wird und hierauf das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosolfat bestimmt wird.

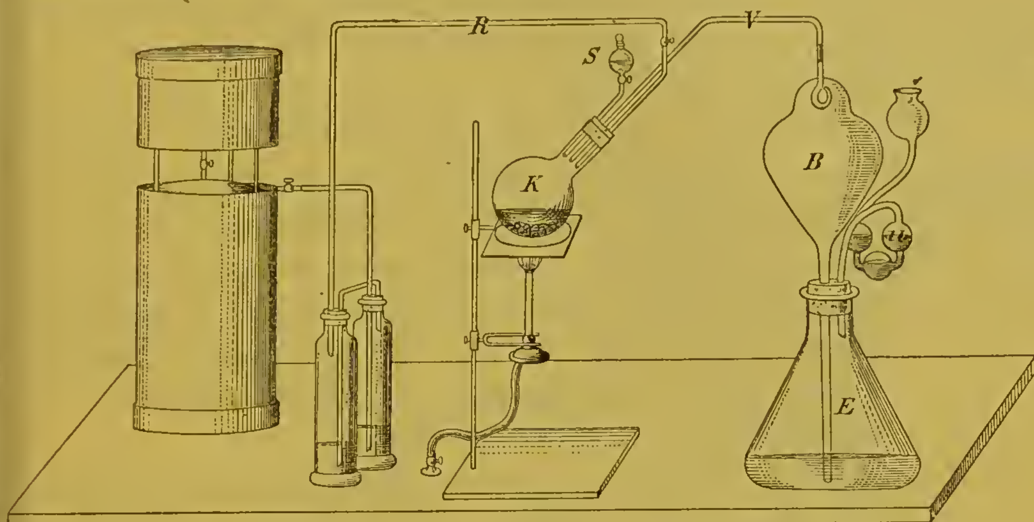
Die Donath'sche Methode hat, wie sofort zu ersehen ist, mit der Fleischer'schen Methode zwei Fehler gemeinsam: einmal laborirt sie an der schon gerügten schwankenden Oxydation der Metalle durch unterchlorigsaures Natron oder Bromwasser und zweitens an der Bestimmung des Nickels aus der Differenz, da auch das durch Oxydation mit Jod und Kalilauge erhaltene Kobaltoxyd durchaus nicht, wie Donath annimmt, genau der Formel Co_2O_3 entspricht, sondern darüber liegt.

---

[1]) Berl. Ber. 12. 1368.

[2]) Zeitschr. f. anal. Chemie. II. 386.

Zur Prüfung der Donath'schen Methode wurde folgender Apparat construirt, der sich überhaupt zur jodometrischen Bestimmung von Superoxyden eignet.



In dem Kölbchen *K* befindet sich die zu analysirende Substanz, im Scheidetrichter *S* befindet sich Salzsäure; durch die Röhre *R*, die mit einem Glashahn verschliessbar ist, wird nach beendigter Reaction kohlensäurefreie Luft in das Kölbchen *K* geleitet, um das etwa noch vorhandene Chlor aus der Verbindungsröhre *V* und der Birne *B* in die Jodkaliumlösung im Erlenmeier-Kolben *E* und das bei allzustürmischer Reaction im Erlenmeier-Kolben nicht absorbirte Chlorgas in die Jodkaliumlösung der Kugelröhre *U* zu treiben. Die Birne soll bei einem etwaigen Zurücktreten der Jodkaliumlösung ein Uebertreten derselben in das Kölbchen *K* verhindern. Kohlensäure freie Luft wurde angewendet, weil Kohlensäure bei längerem Einleiten in eine Jodkaliumlösung Jod frei machte, wie mehrere Versuche ergaben.

Es wurden nun folgende Mengen Kobalt mit Kalilauge und Jod oxydirt, der Niederschlag filtrirt, ausgewaschen und sammt Filter im oben beschriebenen Apparat bestimmt:

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr	Gefundene Proc.
0,15	0,1633	108,87
0,1	0,1084	108,4
0,05	0,0547	109,4
0,025	0,0261	104,4
0,005	0,00518	103,6

Die gefundenen Resultate sind durchweg zu hoch, ja in einigen Fällen waren sie noch erheblich höher.

Reine Nickellösung wurde gar nicht durch Jod oxydirt; ein Gemenge beider, mit Bromwasser oxydirt, gab mit dem beschriebenen Apparat gleiche Resultate wie das Fleischer'sche Verfahren, d. h. für die Praxis noch genügende.

Um zu constatiren, ob es doch nicht auf eine oder die andere Weise gelänge, ein constantes Oxydationsproduct der beiden Elemente zu erhalten, wurden folgende Versuche veranstaltet:

a) Eine mit Kalilauge versetzte Kobaltlösung, desgleichen eine Nickellösung, wurden mit Bromwasser in der Kälte versetzt und sofort filtrirt. Die Resultate waren für Kobalt etwas befriedigender, für Nickel dagegen unbefriedigend, weil viel zu niedrig.

b) Eine mit Natriumcarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen eine Nickellösung, wurden in der Hitze mit Bromwasser (eine andere Portion mit unterchlorigsaurem Natron) versetzt. Die Resultate deckten sich mit denen mit Kalilauge aus heisser Lösung erhaltenen.

c) Eine mit Natriumcarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen Nickellösung, wurde wie in b, jedoch kalt gefällt. Ein Theil des Kobalts, resp. Nickels wurde nach längerem Stehen in ein grünes Bromat, in Alkali löslich, übergeführt, der andere Theil fiel als schwarzes Oxyd heraus; beim Kochen fiel alles Nickel und Kobalt nieder und die Resultate waren wie bei b.

d) Eine mit Natriumbicarbonat versetzte Kobalt-, desgleichen Nickellösung, gab, in der Kochhitze mit Bromwasser behandelt, dieselben Resultate wie in b, in der Kälte wie in c. In letzterem Falle wurde fast alles Nickel in ein grünes Bromat übergeführt, vom Kobalt nur ein Theil.

Mit anderen Fällungsmitteln wurden ähnliche Erfahrungen gemacht, so mit Baryumcarbonat und Natriumphosphat mit Kalilauge. Bei letzterem ist zu erwähnen, dass der blaue Niederschlag von Kobaltphosphat, mit Bromwasser gekocht, erst roth, dann blau, dann grau, schliesslich braunschwarz wird; Nickelphosphat schwärzt sich mit Bromwasser erst nach Zusatz von Kalilauge oder Natriumcarbonat.

Kocht man ein Gemenge von Nickel- und Kobaltchlorür mit Natriumbicarbonat und festem Jod, so geht allmählich alles Nickel als ein grünes Jodat in Lösung, während der grösste Theil des Kobaltes als ein rothes, krystallinisches Carbonat zurückbleibt, das erst nach weiterem Jodzusatz ebenfalls als ein grünes Jodat in Lösung geht. Die Trennung scheint, zwei Versuchen nach, annähernd quantitativ.

Behandelt man eine alkalische Nickellösung in der Kochhitze mit Wasserstoffsuperoxyd, so tritt keine Veränderung ein; Kobaltlösung, ebenso behandelt, wird oxydirt und zwar scheint das entstandene Oxyd fast genau der Formel Co_2O_3 zu entsprechen, wie folgende Versuche ergeben:

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr	Gefundene Proc.
0,1	0,0102	102,0
0,05	0,0498	99,6
0,025	0,025	100,0
0,005	0,00499	99,8

Die Bestimmung des Kobaltes auf diese Weise ist sehr bequem. Man kocht, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, lässt erkalten, versetzt mit etwas festem Jodkalium, gibt, ist dieses gelöst, Salzsäure oder besser Schwefelsäure hinzu und verschliesst das Gefäss fest. Ist alles gelöst, so titrirt man direct das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat.

9. C. Wicke[1]) fällt das Nickelsulfat mit überschüssiger Kalilauge und kocht hierauf unter reichlichem Zusatz von unterchlorigsaurem Natron, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat und sich unterchlorige Säure nicht mehr nachweisen liess. Nun liess er eine überschüssige Menge einer titrirten Arsentrioxydlösung zufliessen und erhitzte solange, bis das Nickeloxydhydrat in rein grünes Oxydulhydrat reducirt war. Hierauf wurde Weinsäure zugesetzt, bis zur klaren Lösung digerirt, mit Natriumcarbonat bis zur schwachen Alkalescenz versetzt und die überschüssige Arsentrioxydlösung mit

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. IV. 424.

Normal-Jodlösung zurücktitrirt. Wicke hält das Verfahren für noch nicht abgeschlossen, weil er, wie er ausdrücklich bemerkt, stets 0,5 bis 0,7 % des angewandten Nickels zu wenig findet.

Das Wicke'sche Verfahren wird wohl auch nie zum Abschluss kommen, wenn es nicht gelingt, ein constantes Nickelsesquioxyd zu erhalten, denn dieses ist, wie früher schon dargethan, die Quelle des erhaltenen Deficits. Für Kobalt würde das Wicke'sche Verfahren ebenfalls sehr wohl verwendbar sein, wenn man nicht den oben angegebenen kürzeren Weg vorzieht, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, bei denen die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen wurde:

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr
0,15	0,1502
0,1	0,0996
0,05	0,051
0,025	0,027
0,005	0,0047

Der Einwand A. Classens[1]): „Eine Bestimmung des Nickeloxydes durch Einwirkung auf arsenige Säure bietet keine Vortheile dar, im Gegentheil hat sie den Nachtheil, dass die überschüssige arsenige Säure mit dem Nickeloxydul eine in alkalischer Lösung unlösliche Verbindung bildet, während die arsenige Säure nur in alkalischer Lösung titrirt werden kann", erwies sich nicht als stichhaltig, da nach dem Wicke'schen Verfahren eine Titration sehr wohl möglich ist.

10. Pietro Gucci[2]) dampft die Lösung beider Metallsalze zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit Salpeter bis zum ruhigen Schmelzen, nimmt hierauf mit warmem Wasser auf, filtrirt, wäscht heiss aus. Den erhaltenen Rückstand spritzt er in ein Becherglas, decantirt den grössten Theil des Wassers und behandelt mit circa dem doppelten Volumen verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), indem er eine Minute in siedendes Wasser taucht.

---

[1]) Mohr's Titrirmethode. VI. 349.

[2]) Gazz. chimic. 1886. 207. 209.

Hierauf kühlt er und filtrirt. Im Filtrat soll alles Nickel enthalten sein, das er mit KOH herausfällt, während das Kobaltoxyd ungelöst zurückbleibt.

0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurden auf obige Weise behandelt. Es resultirten 0,0894 gr schwach Nickel haltiges Kobalt und 0,111 gr Kobalt haltiges Nickel, in welch letzterem noch 0,009 gr Kobalt nachgewiesen werden konnten. Weitere Versuche gaben ähnliche Resultate. Zu bemerken ist, dass auch hier keine constanten Oxyde sich zu bilden scheinen; die für Kobalt gefundenen Werthe scheinen sich der Formel Co_3O_8 zu nähern, sind aber für eine Berechnung viel zu schwankend; die für Nickel gefundenen sind etwas befriedigender.

11. H. Rose setzt zur neutralen Lösung der Metallsalze freie Chlorwasserstoffsäure und leitet sodann durch die mit Wasser stark verdünnte Auflösung einen anhaltenden Strom von Chlorgas, so dass der über der Flüssigkeit befindliche Raum der geräumigen Flasche, wenn die Entwicklung des Gases aufgehört hat, Chlorgas enthält. Darauf fügt er frischgefällte kohlensaure Baryterde im Ueberschuss hinzu und lässt unter öfterem Umschütteln 12—18 Stunden in der Kälte stehen. Das Kobalt soll als schwarzes Kobaltoxyd ausfallen, während Nickel in Lösung bleibt. Henry (ibid. 983) schlägt an Stelle des Chlors Bromwasser vor, Denham (ibid.) Chlorkalk.

Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben, dass die Rose'sche Methode, und zwar mit der Henry'schen Modification, annähernd befriedigende Resultate zu liefern im Stande ist, wenn man womöglich unter Eiskühlung arbeitet. Folgende Tabellen geben eine Reihe Resultate von Versuchen, die einmal bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, das zweitemal unter Eisabkühlung angestellt wurden:

a) Bei Zimmertemperatur.

(15 Stunden stehen lassen.)

Angewandtes Co gr	Angewandtes Ni gr	Gefundenes Co gr	Gefundenes Ni gr
0,15	0,05	0,1643	0,038
0,1	0,05	0,1254	0,0239
0,05	0,05	0,0671	0,033
0,005	0,05	0,0097	Spur
0,15	0,15	0,1842	0,116
0,1	0,1	0,1215	0,08
0,05	0,05	0,063	0,04
0,005	0,005	0,0075	0,0021
0,1	0,15	0,1238	0,1274
0,05	0,1	0,0694	0,081
0,025	0,1	0,0345	0,0904
0,005	0,1	0,0219	0,0834

b) Unter Eisabkühlung.

(15 Stunden stehen lassen.)

Angewandtes Co gr	Angewandtes Ni gr	Gefundenes Co gr	Gefundenes Ni gr
0,15	0,15	0,1482	0,1521
0,1	0,1	0,9987	0,1046
0,05	0,05	0,0496	0,0502
0,005	0,005	0,00502	0,0049
0,15	0,005	0,1489	0,0060
0,1	0,05	0,0998	0,0508
0,05	0,10	0,0507	0,0994
0,005	0,15	0,0051	0,15037

Erwärmt man, so wird auch alles Nickel als blauschwarzes Oxyd abgeschieden; jedoch auch hier ist zu bemerken, dass die erhaltenen Oxydationsstufen nicht constante Werthe zeigen; auch waren in den meisten Fällen im ausgeschiedenen Kobaltoxyd, wenn auch kaum wägbare, Spuren von Nickel nachweisbar.

12. v. Liebig[1]) setzt zur Auflösung beider Metalle Salzsäure bis zum starken Vorwalten, und fügt dann solange Cyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Nickel- und Kobaltcyanür sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht einige Zeit, indem er von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure hinzufügt, jedoch nicht so viel, dass die Lösung sauer reagirt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit mehr Salzsäure in einem Kolben gemischt und solange gekocht bis nach weiterem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Cyanwasserstoffsäure mehr nachweisbar ist. Das Kobaltcyanür ist in Kobaltcyanid übergegangen, das Nickelcyanür ist zersetzt worden und es hat sich Nickelchlorür gebildet, welches mit Kalilauge ausgefällt und als NiO bestimmt wird. Das Filtrat wird mit Salpetersäure zur Trockne verdampft und längere Zeit im Porzellantiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse behandelt man mit heissem Wasser, Kobaltoxyd bleibt ungelöst zurück.

H. Rose[2]) hat diese Methode einer genauen Prüfung unterworfen und fand, dass dieselbe bei grösster Aufmerksamkeit genauere Resultate gebe, als irgend eine der zu seiner Zeit bekannten Methoden, mit Ausnahme der von ihm angegebenen schon oben besprochenen Trennung mittels Chlorgas und Baryumcarbonat.

Es ist mit dieser seiner Behauptung dem grossen Analytiker ein leicht verzeihlicher Irrthum unterlaufen.

Setzt man nämlich genug Cyankalium zur Metalllösung und kocht genügend lange unter sehr langsamem Salzsäurezusatz, so erhält man Resultate, mit denen die nach dem Rose'schen Verfahren gewonnenen keinenfalls concurriren können. Allerdings erfordert das aus der Schmelze erhaltene Kobaltoxyd, wie auch schon Rose bemerkt, eine nochmalige Lösung und Ausfällung, was die Methode bedeutend beeinträchtigt.

Liebig[3]) modificirte deshalb seine Methode folgendermassen: Beide Metallsalze werden mit Cyanwasserstoffsäure und Kalilauge versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Hierauf wird zum Sieden erhitzt, um die überschüssige Cyanwasserstoffsäure zu entfernen. Unter Wasserstoffentwicklung geht das Kobaltcyanür in das Kobalt-

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 41. 283.
[2]) Handb. d. anal. Chem. pag. 163.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 65. 244.

cyanid über, während alles Nickel als Cyanür vorhanden ist, welches mit aufgeschlämmten reinen Quecksilberoxyd theils als Oxydul, theils als Cyanür ausgefällt wird. Zur Ausfällung des Kobalts übersättigt man das Filtrat mit Essigsäure und fällt mit schwefelsaurem Kupfer das Kobalt als Kupferkobaltcyanid, welches man mit Kalilauge zerlegt und aus der Menge des abgeschiedenen Kupferoxydes die Menge des vorhandenen Kobaltes bestimmt. Will man das Kobalt unmittelbar bestimmen, so glüht man den Niederschlag, löst in Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrat das Kobalt nach einer der bekannten Methoden. Auch hier sind, wenn man sich genau nach der Vorschrift hält und vor allen Dingen genügend lange kocht, die Resultate überraschend zuverlässige. Ein Ausfällen des Kobaltcyanides mit Kupfersulfat ist nicht empfehlenswerth, weil entweder der Niederschlag, wie schon Rose bemerkt, zu schleimig und Kali haltig wird, oder er wird so fein krystallinisch, dass er durch jedes Filter hindurchgeht.

0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel nach der modificirten Liebig'schen Methode getrennt ergaben 0,1014 gr Kobalt und 0,0984 gr Nickel.

Wöhler[1]) hat die Liebig'sche Methode vereinfacht, indem er nach Ausfällung des Nickels mit Quecksilberoxyd die Lösung neutralisirt und das Kobaltcyanid mit Quecksilberoxydulnitrat ausfällt. Der schwere, weisse Niederschlag wird stark geglüht und das rückbleibende Kobaltoxydul in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Nach dieser Wöhler'schen Modification ausgeführte Versuche gaben sehr zufriedenstellende Resultate. Zerlegt man das Quecksilberkobaltocyanid, das vorher mit verdünnter Salpetersäure erwärmt worden, mit haloidfreiem Alkali, filtrirt den schwarzen Quecksilberoxydulniederschlag ab, übersättigt das Filtrat mit Salpetersäure, setzt eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter einer titrirten Silberlösung hinzu, filtrirt nochmals und bestimmt im Filtrat das überschüssige Silbernitrat nach Volhard mit Sulfocyanammonium und Eisenoxydalaun, so hat man eine titrimetrische Bestimmung des Kobalt, die, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich, durchaus befriedigende Resultate zu liefern im Stande ist.

---

[1]) Rose, anal Chem. 983.

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr	Gefundene Proc.
0,15	0,149125	99,42
0,1	0,0995	99,5
0,075	0,074125	98,84
0,025	0,02513	100,5
0,005	0,00525	105,0

Eine fernere Modification des Liebig'schen Verfahrens besteht darin, dass man die beiden Metallsalze mit überschüssigem Cyankalium kocht, bis keine freie Blausäure mehr nachweisbar ist, hierauf mit Bromwasser und Aetzkali das Nickel als schwarzes Oxyd ausfällt und das Kobaltkaliumcyanid wie gewöhnlich weiter behandelt.

Ganhe[1]) hat diese Modification ausführlich studirt und ist zu sehr zufriedenstellenden Resultaten gelangt. Hier sei nur bemerkt, dass auch das nach diesem Vorgang erhaltene Nickeloxyd unter Ni_2O_3 liegt. Eine fernere Modification des Liebig'schen Verfahrens gibt noch H. Rose[2]), indem er ein Gemenge von Nickel- und Kobaltoxyd mit Blausäure und sodann mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt und hierauf mit Schwefelammonium und Schwefel kocht, bis die entstehende tiefschwarze Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hat. Alles Nickel soll als Schwefelnickel zu Boden fallen, während alles Kobalt als Kobaltammoniumcyanid in Lösung bleibt.

Dies Verfahren gibt ebenfalls zufriedenstellende Resultate, doch gewährt es gegen die eben besprochenen keinen Vortheil, im Gegentheil hat man hier das Unangenehme, dass man das Schwefelnickel erst noch einmal in Königswasser lösen und dann noch einmal fällen muss.

13. C. Rössler[3]) fügt zur Lösung eines Kobaltsalzes eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter einer Normalsilberlösung, erhitzt auf dem Wasserbade unter Zusatz von Natriumcarbonat, so lange noch ein Niederschlag von $Ag_4OCo_2O_3$ entsteht, digerirt darauf mit

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. V. 73.
[2]) Handb. d. anal. Chem. 983.
[3]) Ann. Chem. 200. 323.

etwas Ammoniak, um das mitgefällte Silbercarbonat zu lösen, filtrirt, übersättigt mit Salpetersäure und titrirt das überschüssige Silber mit Rhodanammonium und Eisenoxydalaun nach Volhard zurück.

Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate:

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr	Gefundene Proc.
0,1	0,0945	94,5
0,075	0,072	96,0
0,05	0,0485	97,0
0,01	0,009	90,0

Die gewonnenen Resultate sind alle zu niedrig, was seinen Grund wohl darin hat, dass das Natriumcarbonat das Kobaltsalz nur unvollkommen als Oxyd ausfällt. Verwendet man an Stelle des Carbonates das (vollkommen haloidfreie) Kaliumhydroxyd, so werden die Resultate ungleich günstiger:

Angewandtes Co gr	Gefundenes Co gr	Gefundene Proc.
0,1	0,09974	99,74
0,075	0,0755	100,67
0,05	0,05	100,0
0,01	0,0097	97,0

Die Rössler'sche Methode ist insofern interessant, weil sie, wie die nach ihr zu besprechende Cl. Winkler'sche Methode auch noch befriedigende Resultate in Gegenwart nicht zu grosser Mengen Nickel gibt.

14. Clemens Winkler[1]) gründet eine titrimetrische Bestimmung des Kobaltes darauf, dass das Kobaltoxydul schon in der Kälte aus vollkommen neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 92. 449.
Zeitschr. f. anal. Chem. III. 420. VII. 48.
Maassanalyse. Freiberg 1883. 73.

zu $Co_2(OH)_6$ oxydirt wird. Zur Ausführung der Titration gebraucht Winkler folgende Maassflüssigkeiten:

a) Zehntel-Kobaltlösung: 5,86 gr reines metallisches Kobalt werden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft und hierauf genau zu ein Liter in Wasser gelöst.

b) Zehntel-Permanganatlösung: 5,27 gr übermangansaures Kalium werden in ein Liter Wasser gelöst.

c) Quecksilberoxyd: Man löst $HgCl_2$ in heissem Wasser und setzt solange Kalilauge zu, bis der Niederschlag rein gelb ist, hierauf decantirt man bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

Die Titration erfolgt, indem man das Kobaltchlorür, das völlig neutral sein muss und nach Winkler's eigenen ausgezeichneten Untersuchungen frei von Schwefelsäure, organischen Säuren, Phosphorsäure, Arsensäure, Salpetersäure, Mangan, Eisenoxydul, mit Quecksilberoxyd versetzt und aus der Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umschwenken die titrirte Permanganatlösung in die kalte Flüssigkeit tropfen lässt. Sofort beginnt die Ausscheidung eines dunkeln Niederschlages, der sich gegen Ende der Reaction ziemlich schnell absetzt. Ist die überstehende Flüssigkeit bleibend schwach rosa gefärbt, so ist die Operation beendet.

Der Titer der Chamäleonlösung auf Zehntel-Normal-Kobaltlösung eingestellt, ergab sich wie folgt:

Angewandte 1/10 Kobaltlösung		Verbrauchtes Chamäleon	1 ccm Chamäleon entspricht gr Co
ccm	gr	gr	
20	0,1172	20,35	1 ccm = 0,00576 gr
15	0,0879	15,2	1 „ = 0,005783 „
10	0,0586	10,2	1 „ = 0,005745 „
5	0,0293	5,1	1 „ = 0,005745 „

Es wurden nun, um die Empfindlichkeitsgrenze der Methode zu fixiren, folgende Versuche angestellt:

Angewandtes Co	Verbrauchtes Chamäleon	Gefundenes Co	
gr	ccm	gr	Procent
0,25	43,5	0,250125	100,05
0,2	34,7	0,198525	99,26
0,1	17,35	0,0997625	100,43
0,05	8,9	0,051175	102,350
0,025	4,35	0,0250125	100,05
0,0125	2,1	0,012075	96,65
0,005	0,87	0,005025	100,05

Die Methode liefert also selbst bei verhältnissmässig sehr grossen und sehr geringen Mengen durchaus brauchbare Resultate, namentlich wenn man von Zeit zu Zeit etwas Quecksilberoxyd und einige Tropfen chlorürfreien Eisenchlorides zusetzt.

Anders verhält es sich bei Gegenwart von Nickel. Eine Reihe von Titrationen unter Nickelchlorürzusatz in den verschiedensten Verhältnissen bestätigten die Angabe Winklers, dass für das Verhältniss Co : Ni = 1 : 4 die Resultate gerade noch der Praxis genügen können; auch ist zu bemerken, dass man bei Gegenwart von Nickel nicht mit zu geringen Mengen arbeiten darf; ein Minimum von 0,03 gr dürfte gerade noch annehmbare Resultate liefern. Ist der Kobaltgehalt ein sehr geringer, so empfiehlt es sich, eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der Normal-Kobaltlösung vor der Titration zuzusetzen und sie nachher vom erhaltenen Resultat wieder abzuziehen; auch dürfte es angebracht sein, mit nicht zu grossen Mengen Kobalt zu arbeiten (0,075 bis 0,1 gr würden ungefähr die besten Resultate geben) und eine Chamäleonlösung zu verwenden, die nur halb so stark ist als die von Winkler in Vorschlag gebrachte, da ein Tropfen derselben immerhin eine sehr tingirende Kraft besitzt und ein geringer Ueberschuss nicht gleich so grosse Fehlerdifferenzen erzeugt, wie eine doppelt so starke Lösung.

Was den Einwurf anlangt, der von verschiedenen Seiten erhoben wurde, dass das Quecksilberoxyd wegen seiner gelben Farbe das Erkennen der Endreaction erschwere, so ist derselbe vollkommen unbegründet; im Gegentheil begünstigt es den Verlauf der Reaction, indem es die in der Flüssigkeit suspendirten Kobaltoxydhydratpartikelchen zu Boden reisst und dadurch die Lösung klärt.

Der Vorschlag von Ganhe[1]), bei der Titerstellung der Normalkobaltlösung soviel Nickelchlorür zuzufügen, dass sie eine gleiche Farbennüance erhält, wie die Lösung, deren Kobaltgehalt man untersuchen will, hebt die Unsicherheit bei Erkennung der Endreaction zu wenig, als dass es sich lohnte, zu jeder neuen Titration jedesmal eine neue Titerstellung vorzunehmen; namentlich wenn es sich darum handelt, mehrere Bestimmungen rasch nebeneinander auszuführen.

Gute, für die Praxis genügende Resultate werden auch erzielt, selbst bei ziemlich bedeutendem Nickelgehalt, wenn man zeitweilig einige Cubikcentimeter chlorürfreien Eisenchlorides in die Flüssigkeit laufen lässt, tüchtig umschüttelt, und dann nicht bis zur Röthung, sondern bis zur vollkommenen raschen Klärung titrirt:

Angewandtes Co	Angewandtes Ni	Co : Ni	Verbrauchtes Chamäleon	Gefundenes Co	Gefundene Procente
gr	gr		gr	gr	
0,0586	0,1758	1 : 3	10,1	0,058075	99,12
0,0586	0,293	1 : 5	10,3	0,05925	101,11
0,0586	0,586	1 : 10	10,3	0,05925	101,11
0,0293	0,0879	1 : 3	5,05	0,02897	98,2
0,0293	0,1465	1 : 5	5,0	0,02865	97,87
0,0293	0,293	1 . 10	4,8	0,02735	93,3

B. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefelverbindungen beider Elemente gründen.

1. H. Fleck[2]) setzt die mit Salmiak versetzte und mit Ammoniak übersättigte Lösung beider Metallsalze 12 Stunden der Luft aus, fügt Schwefelammonium hinzu im Ueberschuss, verdampft solange im Wasserbade, bis Lackmuspapier nicht mehr gebräunt wird, lässt erkalten und fügt einige Cubikcentimeter Cyankaliumlösung (1 : 12) bei möglichst niedriger Temperatur hinzu und lässt einige Minuten damit in Berührung, filtrirt ab, wäscht mit 80 $^0/_0$

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. IV. 63

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 97. 303.
Zeitschr. f. anal. Chem. V. 399.

Alkohol aus, äschert Filter und Niederschlag ein, löst in Königswasser, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit Schwefelammonium. Das nun reine Schwefelkobalt führt er durch Verbrennen und Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in neutrales C_1SO_4, über das er als solches bestimmt. Aus der Lösung fällt er das Nickel als Cyannickel, glüht an der Luft, löst in Königswasser, fällt mit Aetzkali und bestimmt das erhaltene Nickeloxydul.

Die Fleck'sche Methode hat vor allen bisher besprochenen Methoden das voraus, dass sie, ausser ihrer geringen Schärfe die umständlichste von allen ist.

Eine Reihe von Versuchen ergab, dass trotz tagelangen Stehens und Digerirens mit Cyankalium unter Eisabkühlung, stets ein nicht unerheblicher Theil des Kobaltsulfides mit in Lösung ging.

Gugard[1]), der dieses Verfahren ebenfalls empfiehlt, hat es in keiner Weise verbessert.

2. C. Künzel[2]) schlägt vor, beide Metalle aus ammoniakalischer Lösung mittels Schwefelkalium zu titriren.

Es wurden zur Prüfung dieser Methode auf ihre Schärfe und Brauchbarkeit ca. 10 gr chemisch reines Aetzkali (Siehe Cl. Winkler, Maassanalyse) in einem Liter Wasser gelöst, die Lösung genau halbirt und die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf die andere Hälfte wieder hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde in einer mit Quetschhahn versehenen und mit der Gasleitung in Verbindung gebrachten Flasche aufbewahrt.

Die Titerstellung, welche einmal auf Kobaltlösung, das anderemal auf Nickellösung genommen wurde (Indikator Natroprussidnatrium), ergab folgende Werthe:

Für Kobalt			Für Nickel		
Angewandtes Co	Verbrauchtes KHS	1 ccm KHS = gr Co	Angewandtes Ni	Verbrauchtes KHS	1 ccm KHS = gr Co
gr	ccm	gr	gr	ccm	gr
0,2	31,8	0,00629	0,2	30,0	0,00667
0,15	24,0	0,00625	0,15	23,4	0,00641
0,1	16,2	0,006173	0,1	14,9	0,0067
0,05	8,1	0,006173	0,05	7,4	0,00676

[1]) Bull. soc. chim. d. Paris. 25. 510.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 88. 486.

Es fällt sofort auf, dass man für die gleiche Menge Kobalt mehr Schwefelkaliumlösung verbraucht, wie für die gleiche Menge Nickel und dass die Resultate ausserordentlich schwankend sind. Dies legte die Vermuthung nahe, dass die entstandenen Sulfüre gar nicht einer constanten Formel RS entsprechen, welche Vermuthung durch folgende Versuche bestätigt zu werden scheint:

Es wurden bestimmte Mengen sowohl des Kobaltsalzes als auch des Nickelsalzes mit Schwefelkalium bei Vermeidung jeden Ueberschusses des letzteren gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag wurde hierauf in ein Becherglas gespritzt, mit Ammoniak versetzt und eine bestimmte Menge Kupfersulfat hinzugegeben. Es erfolgte eine sofortige Umsetzung. Von dem entstandenen Schwefelkupfer wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und das überschüssige Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und als Schwefelkupfer bestimmt. Von dem durch die Umsetzung verbrauchten Kupfer auf die beiden Metalle Kobalt und Nickel zurückgerechnet, ergab stets ein Mehr für Kobalt und ein geringes Minus für Nickel. Zu ähnlichen Resultaten gelangte man auch, als man die Sulfüre mit ammoniakalischer Silberlösung von bestimmtem Gehalt umsetzte, abfiltrirte, mit Salpetersäure das Filtrat übersättigte und nach Volhard mit Rhodenammonium und Eisenoxydalaun zurücktitrirte. Zu diesem gerügten Uebelstand der ungleichmässigen Zusammensetzung der Sulfüre (die gefundenen Werthe lassen sich in keine bestimmte Formel bringen) und die, wenn auch geringe, Löslichkeit derselben in Ammoniak, wodurch es schwer hält einen geeigneten Indicator zu finden, machen die Künzel'sche Methode so gut wie werthlos.

C. Methoden, die sich auf das verschiedene Verhalten der Phosphorsäureverbindungen beider Metalle gründen.

1. Ph. Dirvell[1]) bestimmt zunächst beide Metalle zusammen im Wasserstoffstrom, löst hierauf in Salpetersäure, nimmt mit 50 ccm Wasser auf und fügt etwa soviel einer Lösung von 30 gr Phosphorsalz in 250 gr kalten Wasser, 30 gr verwitterten kohlensaurem Ammoniak in 250 gr kaltem Wasser (letztere Lösung mit Kohlensäure solange

[1]) Compts. rend. 89. 903.

übersättigt, bis kein Ammoniak mehr entweicht) hinzu, dass die Menge des Phosphorsalzes das Dreissigfache des Gewichtes von Kobalt und Nickel beträgt. Man erwärmt die Mischung langsam; es entweicht Kohlensäure, kocht dann einige Sekunden (Ammoniak-Geruch), versetzt darauf mit 2—3 ccm Ammoniak, so dass sich der Niederschlag zum grössten Theile wieder löst; erhitzt nochmals vorsichtig auf 100 °. Man erhält einen purpurvioletten Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, verbrennt das Filter und glüht den Rückstand sammt Niederschlag. Die Berechnung erfolgt nach der Formel 2CO, P_2O_5. Aus dem blauen Filtrat wird das Nickel durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und in bekannter Weise weiter behandelt.

Es gelingt, bei einiger Uebung, mit dieser Methode befriedigende Resultate zu erzielen. Man muss nur, wie schon Fresenius[1]) bemerkt, namentlich nach dem Ammoniakzusatz öfter umschwenken und nicht zu lange kochen lassen, aber trotzdem gelingt es selten, sofort das Kobalt nickelfrei zu erhalten. Man decantirt dann die klare Flüssigkeit und löst den Niederschlag nochmals in etwas Phosphorsäure und verfährt dann genau noch einmal so, wie oben angegeben. Zur Charakteristik dienen die beiden folgenden Versuche:

a) 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel als neutrale Nitrate wurden nach Dirvell's Angabe behandelt. Der erhaltene purpurviolette Niederschlag wurde gleich das erstemal geglüht und gewogen; es ergaben sich 0,1147 gr Kobalt. Der Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und nach der Liebig'schen Methode behandelt; es ergaben sich 0,0997 gr Kobalt und 0,0152 gr Nickel.

b) 0,1 gr Kobalt und 0,1 gr Nickel wurden in gleicher Weise behandelt, der erhaltene Niederschlag wurde nochmals gelöst und ebenso behandelt; es resultirten 0,0998 gr Kobalt und 0,1020 gr Nickel.

Das Nickel mit Schwefelwasserstoff auszufällen und als Schwefelnickel zu bestimmen, empfiehlt sich, wie Fresenius[2]) nachweist, nicht, da die Nickelausfällung in ammoniakalischer Lösung keine

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. XIX. 196.

[2]) ibid. 196 u. a. a. O.

vollständige ist und das erhaltene Schwefelnickel, wie auch schon oben nachgewiesen wurde, keine constante Zusammensetzung hat. Man sättigt die ammoniakalische Nickellösung am besten mit Kalilauge, kocht bis aller Ammoniak entwichen ist und fällt mit Bromwasser.

Eine Modification des Verfahrens, welche Dirvell selbst angibt, indem er statt des doppeltkohlensauren Ammoniums das essigsaure in Vorschlag bringt, verbessert die Methode in Nichts.

2. Joh. Clark[1]) ändert das Dirvell'sche Verfahren dahin ab, dass er die Metallsalzlösung mit überschüssigem Ammoniumphosphat (etwa dem fünffachen Gewicht beider Metalle) und (etwa dem fünfzehnfachen Gewicht) verdünnter Salzsäure versetzt, einige Minuten im Sieden erhält und die noch siedende Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat; hierauf rührt er lebhaft um, wobei sich der grösste Theil des Kobaltes als purpurrothes krystallinisches Pulver abscheidet. Man erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt. Das nickelhaltige Filtrat enthält noch etwas Kobalt, das sich beim Erwärmen auf 100 ^{0} mit etwas Nickel abscheidet. Man löst diesen letzten Niederschlag in Salzsäure und verfährt noch einmal wie oben.

Durch die Clark'sche Modification ist das Dirvell'sche Verfahren in keiner Weise gefördert worden. Im Gegentheil werden die Werthe, trotz wiederholten Fällens und Lösens stets schwankend, indem man stets etwas zuviel Kobalt auf Kosten des Nickels findet.

D. Trennungs- und Bestimmungsmethoden der beiden Elemente, mit verschiedener Grundlage.

1. Fischer[2]) empfiehlt die Trennung des Kobalts vom Nickel aus essigsaurer Lösung mit Kaliumnitrit.

Diese Methode ist schon von Ganhe[3]) auf das Eingehendste studirt und als vorzüglich befunden worden. Siehe auch: Stromeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.). Genth und Gibbs (ibid. 104. 309.). Rose (Pogg. Ann. 110. 412.). Fresenius (Anal. Chem.) u. a. a. O.

---

[1]) Chemic. News. 48. 262.

[2]) Pogg. Annal. 72. 474.

[3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 84.

2. Demarcay[1]) empfiehlt das Verhalten der ammoniakalischen Metallsalzlösung gegen metallisches Zink zur Trennung beider Elemente. Nach ihm soll zuerst das Nickel und dann das Kobalt ausfallen.

Die in dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben, dass allerdings zuerst das Nickel ausfällt, dass man aber andrerseits absolut keinen Anhaltspunkt dafür hat, wann alles Nickel ausgefallen ist und wann das Kobalt auszufallen beginnt. Eigenthümlich ist es, dass, nachdem auch alles Kobalt ausgefällt ist, die Lösung eine deutliche Blaufärbung zeigt (mit Schwefelammonium erhält man einen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink).

3. W. Sky[2]) versucht eine Trennung der Elemente durch Kochen der Chlorüre mit Sulfocyanalkali.

Die angestellten Versuche waren bisher unbefriedigend.

4. W. Clarke[3]) gründet eine Trennung von Nickel und Kobalt auf die Leichtlöslichkeit des Ferricyannickel in Ammoniak.

Die Trennung ist annähernd quantitativ, jedoch findet man meist etwas zu wenig Nickel. Empfehlenswerth ist die Methode nicht, weil man nach Zerstörung der Ferriverbindungen erst wieder eine Trennung der beiden Metalle von Eisen vornehmen muss.

5. Gibbs schlägt vor, das Nickel- resp. Kobaltsalz mit Oxalsäure zu fällen, abzufiltriren und im Filtrat die überschüssige Oxalsäure zurückzutitriren.

Die gewonnenen Resultate sind alle viel zu niedrig, da die betreffenden Metalloxalate etwas löslich sind. Es ergab sich, dass diese Methode eine der ungenauesten ist, die in Vorschlag gebracht wurde. Fällt man nach Classen aus einer Lösung von oxalsaurem Nickelkalium das Nickel als Oxalat durch Essigsäure, versetzt hierauf den Niederschlag mit Salzsäure, erwärmt auf 50 ^{0} C. und titrirt jetzt mit Chamäleon, so erhält man ungleich bessere Resultate. Freilich ist es in diesem Falle angebrachter, das Nickeloxalat zu glühen und das Nickel als Oxydul zu wägen.

6. Illinski und G. v. Knorre[4]) versetzen die Lösung beider Metalle mit einigen Cubikcentimetern freier Salzsäure und geben

---

[1]) Bullet. soc. Chim. de Paris. 32. 310.

[2]) Chem. News. XVIII. 201.

[3]) ibid. XX. 154.

[4]) Berl. Ber. XVIII. I. 699.

zur heissen Lösung eine heisse Lösung von nicht zu wenig Nitroso-β-Naphtol in 50 % Essigsäure. Man lässt den Niederschlag absetzen, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht zuerst mit kalter, hierauf mit warmer 12procentiger Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser aus. Der Niederschlag wird getrocknet und sammt dem verbrannten Filter unter Zusatz von einigen Messerspitzen voll wiederholt umkrystallisirter, aschenfreier Oxalsäure im tarirten Rose'schen Tiegel verascht. Man glüht hierauf im Wasserstoffstrom und wägt als metallisches Kobalt. Das Nickel bestimmt man, indem man in einem aliquoten Theil der ursprünglichen Substanz Nickel + Kobalt nach einer der besprochenen Methoden bestimmt und das Nickel aus der Differenz berechnet, oder man verdampft das von Kobalt erhaltene Filtrat zur Trockne, glüht, nimmt mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind auf und bestimmt das Nickel durch Ausfällen mit Kalilauge.

Die Resultate, welche mit diesem Verfahren erzielt werden, sind recht gute, nur darf man nicht mit zu grossen Mengen Kobalt arbeiten und Sorge tragen, dass auch alles Kobalt ausgefällt ist; man braucht verhältnissmässig sehr viel von der Nitroso-β-Naphtollösung und der erhaltene Niederschlag ist ungemein voluminös. Aus einer grösseren Reihe von Versuchen seien folgende Resultate hier gegeben:

Angewandten Co	Angewandtes Ni	Gefundenes Co	Gefundenes Ni
gr	gr	gr	gr
0,1	0,005	0,0993	0,0052
0,05	0,025	0,0498	0,0254
0,025	0,05	0,0231	0,0507
0,005	0,1	0,0047	9,1013

Die Reaction mit Nitroso-β-Naphtol auf Kobalt ist so empfindlich, dass selbst bei Spuren, wo die Fischer'sche Nitritreaction versagt, eine deutliche Trübung eintritt. Ein Glühen mit Oxalsäure oder besser im schwachen Sauerstoffstromo ist unbedingt nöthig, namentlich wenn die Kobaltmengo eine bedeutendo ist; unterlässt man es, so erhält man stots zu hohe Resultate. Das Kobalt scheint in diesem

Falle mit dem Kohlenstoff eine Verbindung einzugehen, die selbst vor dem Gebläse nicht zu zerstören ist. Glüht man nämlich eine grössere Quantität Nitroso-β-Naphtolkobalt erst auf freier Flamme, hierauf über dem Gebläse bis kein Aufleuchten verbrennender organischer Substanz mehr stattfindet und die Masse dunkelroth und gleichmässig glüht, so erhält man ein schweres schwarzes Pulver. Dasselbe mit kalter Salzsäure übergossen, gibt Kobaltchlorid, das intensiv violett gefärbt ist und beim Eindampfen eine gallertartige Masse zurücklässt, die erst durch erneutes Glühen zerstört wird; ferner bleibt ein schwarzer Rückstand, der nicht verbrennbar ist; behandelt man denselben mit concentrirtem Königswasser in der Kochhitze, so resultirt eine braunrothe bis dunkelbraune Flüssigkeit, die beim Concentriren intensiv grün wird. Aus derselben fällt Natriumcarbonat und Kobaltcarbonat; filtrirt man dieses ab und versetzt das alkalische Filtrat mit Bromwasser, so fällt wieder schwarzes Kobaltoxyd heraus; filtrirt man dieses wieder ab, verdampft zur Trockne und glüht, so erhält man wieder einen stark kobalthaltigen Rückstand.

Auf die längst zurückgelegten älteren Trennungsmethoden von Phillips[1]), nach welcher man beide Metallsalze mit Ammoniak bis zur Wiederlösung übersättigt, mit Chlorammonium versetzt und in einer verschliessbaren Flasche das Nickel mittels Kalilauge fällt, sowohl als auch von Langier[2]), welcher die Oxalate aus ammoniakalischer Lösung durch Verdunsten abscheidet, wurde in vorliegender Arbeit keine Rücksicht genommen; desgleichen auch auf das elektrolytische Verfahren.

Als vorliegende Arbeit gerade abgeschlossen war, kam von München die erfreuliche Kunde, dass es rastlosem Forscherfleisse endlich gelungen sei, das Räthsel zu lösen, welches das eigenthümliche Verhalten von Kobalt und Nickel in ihren Verbindungen jedem Analytiker stellte. Die Herren Krüss und Schmidt[3]) theilen mit, dass es ihnen, anlässlich der Atomgewichtsbestimmung von Kobalt und Nickel, gelungen sei, ein neues Element zu entdecken, welches einen gemeinsamen Componenten beider genannter Metalle bilde.

---

[1]) Phil. May. Bd. XVI. 312.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 9. 267.
[3]) Berl. Ber. 1889. 11.

Die Mittheilungen über die Eigenschaften dieses neuen Elementes sind bisher viel zu spärlich, als dass man es für gerathen erachten könnte, sich irgend welchen Speculationen hinzugeben, doch soll es sich, nach den Entdeckern dem Zink sehr ähnlich verhalten. Ist letzteres der Fall, so liesse sich manche auffällige Erscheinung erklären, die bei vorliegender Arbeit zu Tage trat. So vor allen Dingen die so unangenehme, wechselnde Zusammensetzung der Metalloxyde, die bei der jodometrischen Bestimmung zu Tage trat und dieselbe fast unbrauchbar machte. Es würde sich dieser Umstand dann leicht so erklären lassen, dass reines Kobalt bei der Oxydation ein constantes Oxyd zu bilden im Stande ist, das über Co_2O_3 liegt, diese Oxydationsstufe jedoch bisher nicht fixirt werden konnte, da das noch anwesende neugefundene Element, welches als Kobalt bisher mit in Rechnung gesetzt wurde, sich nicht analog mit oxydiren lässt, in Folge dessen beim Uebergiessen mit Chlorwasser kein, oder doch bedeutend weniger Chlor freimacht, und so die bisher unerklärlichen Fehlerdifferenzen hervorruft. Beim Nickel ist anzunehmen, dass sich wohl ein Oxyd, entsprechend der Formel Ni_2O_3 bildet, jedoch das nicht höher oxydirte neue Element das Deficit in der Chlorentwicklung verursacht.

Hierher dürfte auch das eigenthümliche Verhalten der Kobaltphosphorsäureverbindung zu stellen sein. Kocht man nämlich den blauen Niederschlag, den man durch Fällen einer Kobaltlösung mit Natriumphosphat erhält, mit Bromwasser, so wird, wie schon oben erwähnt wurde, der Niederschlag braunschwarz und entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure Chlor; leitet man dies in Jodkalium und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung, so findet man, dass das Kobalt in der qu. Phosphorsäureverbindung als ein Oxyd vorhanden ist, das unter Co_2O_3 liegt. Kocht man einen Nickelphosphat-Niederschlag mit Brom, so findet keine Oxydation statt. Man greift daher wohl nicht fehl, wenn man annimmt, dass das bisher unbekannte, dem Kobalt beigemengte Element sich nicht mit oxydirt und so das Minus in dem erhaltenen Chlor hervorruft. Bei den Schwefelammoniumniederschlägen dürfte sich die Sache analog gestalten, indem das Kobalt jedenfalls ein Sulfid zu bilden im Stande ist, das über CoS liegt, während Nickel das constante Sulfür NiS bildet. Beide Schwefelverbindungen entzogen sich jedoch bisher einer genauen Bestimmung wegen der unbekannten Schwefelverbindung des neuen Elementes, auf deren Kosten, wie

auch Krüss andeutet, jedenfalls die theilweise Löslichkeit der Schwefelverbindungen in überschüssigem Schwefelammonium kommt.

Endlich dürfte hier noch zu erwähnen sein, dass bei den nach der Knorr'schen Methode vorgenommenen Trennungen stets zu wenig Kobalt und zu viel Nickel gefunden wurde, welche Erscheinung sich daraus erklären lassen dürfte, dass die Nitroso-β-Naphtol-Verbindung des neugefundenen Elementes jedenfalls in Salzsäure löslich ist.

Beiträge zur Kenntniss der hydrographischen Verhältnisse von Oberfranken mit specieller Berücksichtigung des Frankenwaldes und Fichtelgebirges

von

Eduard Spaeth.

Die Hydrometeore, das auf die Erdoberfläche aus der Atmosphäre gelangende und sich niederschlagende Wasser, Regen, Nebel, Thau etc. sind niemals reines Wasser; sie enthalten die Gase der atmosphärischen Luft: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure gelöst. Im feinvertheilten Zustande durchdringt dann dieses Wasser mit diesem seinem Inhalte, auf den Ackerboden, die Mineralien der Gesteine der Mineralaggregate einwirkend, das permeable Gestein des Untergrundes, nimmt Lösliches daraus auf, dringt damit beladen in die Tiefe und tritt, nachdem es sich zu mehr oder weniger starken Adern auf undurchlässigen Lagen oder Hohlräumen gesammelt hat, in der Regel durch den Druck der communicirenden auflastenden Wassersäule von seinem unterirdischen Laufe als Quelle zurück. — Der Gehalt an Mineralbestandtheilen ist nun je nach der Beschaffenheit der Gesteine, welche das Wasser durchdrungen hat, ein grösserer oder geringerer und gerade diese Frage ist eine der wichtigsten bei der Untersuchung und Beurtheilung der Wasser nicht nur in Bezug auf Anwendung derselben in der Technik, sondern auch in hygienischer Beziehung.

Liegen nun eine Reihe Untersuchungen von Wässern aus den verschiedenen Niveaus der einzelnen geologischen Formationen vor, so ist es leicht, schon aus dem Gestein, aus welchem das Wasser heraustritt, auf die Brauchbarkeit dieses Wassers für die verschiedenen Zwecke zu schliessen.

Bis jetzt sind solche Arbeiten, welche die Classification der Wasser nach ihren Ursprungsformationen herzustellen versuchten, nur zwei bekannt:

Die eine von Regelmann, welche die Quellwasser Württembergs und die andere von Pecher, welche in ähnlicher gleich vorzüglicher und interessanter Weise die Wasser aus den geschichteten Gesteinen Unterfrankens behandelt.

Da es jedoch nicht allein wichtig erscheint, nur die unmittelbar zu Tage tretenden Quellen einer Untersuchung zu unterstellen, sondern vielmehr von wissenschaftlichem Interesse ist, auch die Veränderungen, welche die fliessenden Wasser auf ihrem Wege erleiden, kennen zu lernen, so wurden in nachstehender Arbeit, welche ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Hilger, unternahm, auch die Flusswässer einer eingehenderen Untersuchung unterstellt.

Uebersicht der geologischen Verhältnisse von Oberfranken.

Oberfranken bildet den nordöstlichsten Theil von Bayern und ist ein im Nordosten vom Fichtelgebirge, im Nordwesten vom Frankenwald, südöstlich von den Höhenzügen der fränkischen Schweiz eingeschlossener Kessel, der nach Südwesten hin durch die Niederung des Regnitz- und Maingebietes offen geblieben ist. Im nordöstlichen Berglande, dem Fichtelgebirge, erheben sich drei grosse mächtige Granitgruppen, die Waldsteingruppe nördlich, die Weissensteingruppe südlich und die Schneeberg- oder Centralgruppe; an dieses fast ausschliesslich granitische Berggebiet lehnen Ausläufer, Terrassen, mehr aus Gneiss, Glimmerschiefer und Urthonschiefer bestehend, sich an und bilden das Fichtelgebirge im engeren Sinne. Innerhalb dieses Centralstockes ist es die Bildung einer Wasserscheide, welche nach den vier Windrichtungen hin Gebirgsbäche entsendet und zwar den Main nach Westen, die Eger nach Osten, die Saale nach Norden und die Nab nach Süden. Jenseits der Hochebene, getrennt durch die massigen Graniterhebungen, begegnet man namentlich in westlicher Richtung den Granit umgehend, dem Urthonschiefer (Steinachthal, Goldkronach), während eine weitere Parthie bei Gefrees beginnend sich über Rehau hinzieht. Gneissgruppen breiten sich aus innerhalb der Hochebene um Redwitz, dann nördlich und nordwestlich von Wunsiedel, gegen Westen in der Goldkronacher-, namentlich aber in der Münchberger-, gegen Norden und Nordosten in der Selber-Gegend. Gegen Nordwesten, der Waldsteinkette vorgelagert, ist ein grosses jüngeres und hornblendegesteinreiches Gneissterrain, mit dem

älteren Gneisse das Münchberger Bergland bildend, zu verzeichnen. Der Urthonschiefer und zwar der südliche Zug beginnt bei Pullenreuth und geht über Redwitz nach Arzberg, der andere zieht sich über Wunsiedel, Thiersheim nach Hohenberg, von wo aus derselbe gegen das Egerplateau abfällt.

Der Frankenwald, in innigster Berührung mit dem bereits bezeichneten Münchberger Berglande gehört der eigentlichen Uebergangsformation an. Die älteste Urthonschieferbildung oder Silurformation, sowie die mittlere Uebergangsthonschieferbildung oder Devonformation dehnen sich mehr über den nördlichen Theil, die obere Uebergangsthonschieferbildung, Grauwacke- oder Kulmformation beherrscht den bei Weitem grössten Theil des Gebirges und dehnt sich hiebei über den östlichen, südlichen und westlichen Theil des Frankenwaldes aus. Innerhalb der aus Silur und Devon bestehenden Landstriche finden die Diabasgesteine ihre hauptsächlichste Verbreitung, so bei Berneck, Gefrees, Hof, Nordhalben, Stadtsteinach, ferner bei Steben, Dürrenwaid, im Höllenthal (Diabasbreccien). Der grösste Theil der zu Tage tretenden eisenhaltigen Säuerlinge ist auf dieses Revier beschränkt und steht auch der Reichthum der Gegend von Steben an Erzgängen im offenbaren Zusammenhange mit der Eruption der Diabasgesteine.

Steinkohlenschichten finden sich am Rande des Gebirges bei Stockheim; an diese schliesst sich unmittelbar das Rothliegende zwischen letztgenanntem Orte, Sonnenberg und Heinersdorf und in einer zweiten Partie zwischen Rothenkirchen, Pressig und Posseck an. Nur unmittelbar bei Stockheim und an der äussersten Südgrenze bei Burggrub und Lindenberg ragt Zechstein und Kupferschiefer in geringer Ausdehnung über den Rothliegenden empor. An den Rand dieses älteren Gebirges treten Glieder der triasischen Formation: Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper. Im Norden zwischen der Landesgrenze und dem Kronachthale lehnt sich Buntsandstein, südwärts hievon Muschelkalk, von Rodach bis Goldkronach Keuper, hierauf wieder eine kurze Strecke Muschelkalk, dann wieder Buntsandstein an den Südwestfuss des Fichtelgebirges im engeren Sinne an.

Der Keuper, vorherrschend die Gypskeuperschichten, stellenweise auch die Stufe des Schilfsandsteines begleiten in südöstlicher Richtung den Rand des älteren Gebirges bis gegen Goldkronach.

Der schwarze Jura zieht sich von Forchheim über Bamberg, Schesslitz, Staffelstein, Bayreuth bis gegen Creussen fort, zugleich überschreitet derselbe mit den jüngeren Gliedern das Mainthal und breitet sich über den Keuper bis Koburg und rückwärts schliessend bis Kulmbach aus. Den schwarzen Jura begleitet der braune Jura am Westrande des Gebirges von Gräfenberg mit einer Einbuchtung gegen Bamberg zu; unterhalb Staffelstein wird das Gebiet desselben vom Mainthal durchbrochen und so eine isolirte Partie westlich des Flusses gebildet. Desgleichen thürmt sich westlich vom Mainthal bei Kulmbach eine Doggerzone auf, welche theilweise vom weissen Jura überlagert gegen Weissenbrunn, Kronach und Kirchleus hin sich ausdehnt. Zwischen Thurnau und Obernsees ist der Eisensandstein besonders ausgebildet, dagegen tritt der Opalinusthon nur schwach auf.

Auf den von Schichten des schwarzen und braunen Jura gebildeten Vorbergen und Gehängen baut sich nun der weisse Jura in mächtiger Entwicklung aus Dolomitkalken etc. zusammengesetzt auf (fränkische Schweiz).

I. Die Wasser aus dem Urthonschiefergebiete.

Die Hauptgesteine der krystallinischen oder Urthonschieferformation sind zu unterst Glimmerschiefer, über welchen dann der Phyllit lagert; ersterer ist im Fichtelgebirge nur wenig verbreitet und bildet eine schmale Zone zwischen Gneiss und Phyllit nördlich von Selb und längs des nördlichen Granitzuges bis Weissenstadt; desto grössere Verbreitung hat aber der Phyllit in seinen verschiedenen Varietäten, von denen vor Allem die sogenannten Fleckenphyllite und Quarzitphyllite eine genauere Beachtung verdienen, weil gerade aus diesen Schichten einige Quellen zu Tage treten, nämlich die Saale, welche aus dem Saalbrunnen südlich von Zell in der Gruppe des grossen Waldsteins bei 2180 Fuss aus Fleckenphyllit entspringt und die Eger, welche ihren Ursprung am Nordabhange der hohen Haide bei 2215 Fuss aus Quarzitphyllit nimmt.

Alle in dem Gestein vorhandenen Körper wurden auch im Wasser wiedergefunden und mögen zuerst einige Analysen von Phylliten aus dem Fichtelgebirge von Ad. Schwager[1]) ausgeführt, hier Berücksichtigung finden:

---

[1]) v. Gümbel: Das Fichtelgebirge. 1879. S. 161.

	%		%
I. SiO_2 u. TiO_2	61,56	II.	62,54
Al_2O_3 . . .	20,12		22,84
Fe_2O_3 . . .	2,87		—
FeO . .	3,40		3,89
CaO . . .	0,71		0,18
MgO . . .	1,58		1,22
Na_2O . . .	1,92		1,38
K_2O . . .	4,84		5,24
Glühverlust	3,05		3,48
Summa:	100,05		100,77
In HCl zersetzbar:	11,14		13,27.

Das Wasser sowohl der Saale, als der Eger ist farb-, geschmack- und geruchlos ohne Einwirkung auf Reagenspapier und hat ersteres eine mittlere Temperatur von 6 ⁰ C., letzteres eine solche von 7,42 ⁰ C.

In 1000 ccm des Wassers der Saale fand ich:

	gr			gr
NaCl . .	0,00403	oder:	Na_2O .	0,00214
KCl . .	0,00142		K_2O . .	0,00090
$CaSO_4$.	0,00132		CaO . .	0,00090
$CaCO_3$.	0,00050		MgO . .	0,00170
$MgCO_3$.	0,00357		Cl . .	0,00311
SiO_2 . .	0,00562		SO_3 . .	0,00078
Fe_2O_3, Al_2O_3	Spuren		SiO_2 . .	0,00562
—	—		CO_2 geb.	0,00200
Summa:	0,01646			0,01715.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	12,51
K_2O . . .	5,26
CaO . . .	5,26
MgO . . .	9,94
Cl . . .	18,18
SO_3 . . .	4,56
SiO_2 . . .	32,90
Fe_2O_3, Al_2O_3 . .	Spuren
CO_2 . . .	10,11
Summa:	99,72.

In 1000 ccm des Wassers der Eger fand ich:

	gr			gr
$NaCl$ . .	0,00494	oder:	Na_2O .	0,00262
KCl . .	0,00209		K_2O . .	0,00132
$CaSO_4$.	0,00163		CaO . .	0,00155
$CaCO_3$.	0,00140		MgO . .	0,00061
$MgCO_3$.	0,00153		Cl . .	0,00389
SiO_2 . .	0,00425		SO_3 . .	0,00096
Al_2O_3, Fe_2O_3	0,0006		SiO_2 . .	0,00425
—	—		Al_2O_3, Fe_2O_3	0,0006
—	—		CO_2 . .	0,0014
Summa:	0,01644			0,01720.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	15,32
K_2O . . .	7,71
CaO . . .	9,06
MgO . . .	3,56
Cl . . .	22,74
SO_3 . . .	5,61
SiO_2 . . .	24,85
Al_2O_3, Fe_2O_3 . .	3,50
CO_2 geb. .	8,18
Summa:	100,73.

Organische Stoffe waren in den beiden Wassern nur ganz geringe Spuren vorhanden.

Im Folgenden möchte ich die Analyse eines aus dem Gneissphyllit, der in grosser Mächtigkeit zwischen Goldkronach und Weissenstadt zu Tage tritt, stammenden Wassers, welche E. Spiess[1]) im Jahre 1873 untersucht hat, nicht unerwähnt lassen; es sollte dieses Wasser für eine neue Wasserleitung der Stadt Bayreuth

[1]) Archiv f. Pharmac. 3. Reihe, 3. Bd. S. 385 ff.

Verwendung finden und kommt von dem jenseits der Muschelkalkhöhen nordöstlich von Bayreuth angrenzenden Höhenzuge, der die Steinach, einen Nebenfluss des rothen Maines, mit grossen Wassermengen versorgt. Es zeichnet sich dieses Wasser durch einen noch grösseren Reichthum an Alkalien aus, als die anderen Urgebirgswässer, indem diesen feldspathreichen Gneissen, den Gneissphylliten, diese Alkalien nach den bekannten Verwitterungsprocessen durch das niedergehende Wasser entführt werden. Besonders sind diese Feldspäthe und in Folge dessen auch das Wasser reich an Kali, obgleich auch wieder, wie nachstehende Analysen solcher Feldspäthe aus diesen Phyllitgneissen, von Loosen[1]) ausgeführt, zeigen, manchmal der Natrongehalt darin vorherrschend ist.

	I.	II.	III.	IV.
	%	%	%	%
SiO_2 . .	64,50	69,21	64,24	66,95
Al_2O_3 . .	19,41	15,01	19,32	19,65
Fe_2O_3 . .	1,49	0,67	0,53	1,55
MgO . .	0,02	0,11	0,20	0,22
CaO . . .	0,88	0,18	0,84	0,56
Na_2O . .	0,69	Spur	1,34	6,86
K_2O . . .	13,97	14,23	12,75	0,76
H_2O . . .	0,30	0,68	0,92	0,76
Summa:	101,26	100,09	100,23	101,03.

Dieses Wasser aus dem Gneissphyllit enthält in 1000 ccm:

	gr			gr
NaCl . .	0,00330	oder:	Na_2O . .	0,0018
K_2SO_3 .	0,00305		K_2O . .	0,0042
K_2CO_3 .	0,00375		CaO . .	0,0008
$CaCo_3$.	0,00140		MgO . .	0,0004
$MgCo_3$.	0,00084		Cl . . .	0,0020
SiO_2 . .	nicht bestimmt		SO_3 . .	0,0014
—	—		SiO_2 . .	nicht bestimmt
—	—		CO_2 geb.	0,0023
Summa:	0,0129			0,01234.

[1]) v. Gümbel, Fichtelgebirge 1879. S. 127.

Das Wasser von Nab und Main kommt, wie schon erwähnt, aus dem Granit, welcher in dem Hauptstocke des Fichtelgebirges eine bedeutende Verbreitung zeigt; er bildet grosse länglichrunde, zwischen den krystallinischen Schiefern eingeschobene Stöcke und ist die am häufigsten vorkommende Varietät des Granites die porphyrähnliche, wie sie besonders am Ochsenkopf, Schneeberg etc. sich ausbreitet und charakterisirt ist durch ein gleichmässig fein körniges Gemenge der normalen Bestandtheile des Granites als Grundmasse, in der rundliche Putzen von dunkelfarbigem Quarz und Orthoklas in bald grösseren, bald kleineren einfachen und Zwillingskrystallen eingebettet liegen. Nachstehende Analyse eines Granites vom Schneeberg ist von A. Böttiger[1]) ausgeführt:

	%
SiO_2 . . .	75,25
Al_2O_3 . . .	13,36
Fe_2O_3 . . .	0,28
FeO . . .	1,23
MgO . . .	0,02
CaO . . .	0,65
K_2O . . .	4,55
Na_2O . . .	2,91
Li_2O . . .	Spur
H_2O . . .	0,64
Summa:	98,99

Spuren: TiO_2. Cu.

Das Quellwasser der Nab ist ebenfalls vollkommen klar, geschmack- und geruchlos und zeigt im Mittel eine Temperatur von 5,6 ⁰ C.

---

[1]) Inaugural-Dissertation. Erlangen 1889. Diese Mittheilungen Heft 1 Seite 1.

In einem Liter fand ich:

	gr			gr
$NaCl$ . .	0,00585	oder:	NO_2O .	0,00324
Na_2SO_4 .	0,00032		K_2O . .	0,00143
K_2SO_4 .	0,00261		CaO . .	0,00070
$CaSO_4$.	0,00050		MgO . .	0,00044
$CaCO_3$.	0,00090		Cl . . .	0,00355
$MgCO_3$.	0,00091		SO_3 . .	0,00150
SiO_2 . .	0,00800		SiO_2 . .	0,00800
Fe_2O_3 } Al_2O_3	0,00036		Fe_2O_3 } Al_2O_3	0,00036
—	—		CO_2 geb.	0,00086
Summa:	0,01978			0,02008.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	16,20
K_2O . . .	7,15
CaO . . .	3,50
MgO . . .	2,20
Cl	17,75
SO_3 . . .	7,50
SiO_2 . . .	40,00
Al_2O_3 } Fe_2O_3 . .	1,80
CO_2 . . .	4,33
Summa:	100,43.

Was nun diese aus der Urgebirgsformation kommenden Wässer vor Allem auszeichnet, ist einerseits der verhältnissmässig geringe Kalkgehalt, andrerseits der grosse Gehalt an Alkalien neben verhältnissmässig grösseren Mengen von Schwefelsäure. Weiterhin tritt auch der hohe Procentsatz an Kieselsäure in den Vordergrund. Dieser grosse Gehalt an Alkalien und freier Kieselsäure ist jedoch nur bedingt durch die Verwitterung und Zersetzung der Silicate von Kalk, Kali, Natron, Eisenoxydul und Manganoxydul durch kohlensäurehaltige Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, wobei neben Carbonaten dieser Basen freie Kieselsäure gebildet wird. In dem Urgebirgsgesteine sind es hauptsächlich Feldspäthe, Hornblende etc., welche durch

ihre Zersetzung durch die Kohlensäure der Sickerwasser eine Anreicherung des Quellwassers an Alkalien bewirken, während durch die Gegenwart von Alkalien und alkalischen Erden auch eine bestimmte Menge der freien Kieselsäure in Lösung gehalten wird; denn dass auch Thonerdesilicate im Wasser gelöst vorkommen, erwähnt schon Bischoff[1]); auch bei den vorliegenden Analysen ist dies bestätigt gefunden worden. Die in etwas grösserer Menge vorhandene Schwefelsäure verdankt ihren Ursprung wohl den in Graniten und Phylliten etc. häufiger oder seltener vorkommenden accessorischen Beimengungen an Magneteisenerz und Schwefelkies. Charakteristisch für die Bäche und Flüsse des centralen Urgebirges ist die braune Farbe, welche sie schon nach kurzem Laufe annehmen und welche davon herrührt, dass das alkalireiche Wasser mit den zersetzten humusartigen Pflanzenstoffen beim Fliessen durch Wald, Wiesen und Moore humöse Stoffe mit brauner Farbe löst. Interessant ist die ziemliche Uebereinstimmung, welche die Gewässer der Urgebirgsformation des Fichtelgebirges mit denen des bayrischen Waldes zeigen und mögen nachstehende Analysen solcher Wasser aus letzterem Gebirge, von Johnson[2]) analysirt, zum Belege dienen. Es ist auch bei diesen Wassern bald ein höherer Gehalt an Kali, bald an Natron bemerkenswerth und ist nur im Allgemeinen ein höherer Kalkgehalt als Abweichung von den Wassern des Fichtelgebirges zu verzeichnen; in 1000 ccm sind enthalten:

	Regenfluss	Ilz	Rachelsee
NaCl . .	0,0025	0,0059	0,0015
Na_2O . .	0,0058	0,0043	0,0061
K_2O . .	0,0096	0,0058	0,0123
CaO . .	0,0154	0,0092	0,0010
MgO . .	0,0026	0,0029	—
Fe_2O_3 . .	0,0009	0,0027	0,0012
SO_3 . .	0,0020	—	—
SiO_2 . .	0,0072	0,0095	0,0025
Unlöslich	0,0018	0,0052	0,0012
Org. Subst. u. CO_2	0,0335	0,045	0,0441.

[1]) Bischoff, chemische Geologie. Bd. II.
[2]) Jahresbericht f. Chemie 1855.

Der grössere Gehalt an organischer Substanz und Kohlensäure überhaupt der an Trockenrückstand kommt davon her, dass das Wasser nicht aus der Quelle entnommen und analysirt wurde, sondern èrst in seinem Laufe, jedoch noch da, bis wohin die beiden Flüsse nur Gneiss und Granit berührt hatten und zwar das Wasser aus dem Regen unmittelbar unter der Vereinigung des grossen und kleinen Regens bei Zwiesel, das Wasser der Ilz oberhalb Hals bei Passau. Der grosse Gehalt an organischer Materie im Wasser aus dem Rachelsee lässt sich leicht dadurch erklären, dass das alkalireiche Wasser viel Humusbestandtheile auflöst, welche insbesondere in den torfigen Ablagerungen, womit diese Gebirgsseeen zum Theil überwachsen sind, sich finden.

Zusammenstellung der Wässer aus

1000 ccm enthalten Gramm	NaCl	KCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	$CaCO_3$
Quelle der Saale	0,00403	0,00142	—	—	0,00132	0,00050
Quelle der Eger	0,00494	0,00209	—	—	0,00163	0,00140
Quelle der Nab	0,00385	—	0,00032	0,00261	0,00050	0,00090
Untersteinachbrunnen	0,00330	—	—	0,00305	—	0,0014

Dies entspricht

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Cl	SO_3
Quelle der Saale	0,01214	0,0009	0,0009	0,00170	0,00311	0,00078
Quelle der Eger	0,00262	0,00132	0,00155	0,00061	0,00389	0,00096
Quelle der Nab	0,00324	0,00143	0,0007	0,00044	0,00355	0,00150
Untersteinachbrunnen	0,00180	0,0042	0,0008	0,00040	0,00200	0,00140
Regen	0,00250	0,0096	0,0154	0,00260	—	0,00200
Ilz	0,00430	0,0058	0,0092	0 00920	—	—
Rachelsee	0,00610	0,0123	0,0010	—	—	—

In 100 Theilen Rück-

1000 ccm enthalten Gramm	Na_2O Procent	K_2O Procent	NaCl Procent	CaO Procent	MgO Procent
Quelle der Saale . .	12,51	5,26	—	5,26	9,94
Ouelle der Eger . . .	15,32	7,71	—	9,06	3,56
Quelle der Nab . . .	16,20	7,15	—	3,50	3,20

dem Urthonschiefer- und Gneissgebiete.

$MgCO_3$	SiO_2	Al_2O_3 und Fe_2O_3	N_2O_5	K_2CO_3	Summe	Temperatur	Trockenrückstand
0,00357	0,005625	Spuren	Spuren	—	0,016465	6,0° C	0,022375
0,00153	0,00425	0,00060	—	—	0,01644	7,42° C	0,02125
0,00091	0,00800	0,00036	—	—	0,01978	5,6° C	0,02440
0,00084	nicht bestimmt	nicht bestimmt	—	0,00375	0,01290	nicht angegeben	0,0222

im Liter:

NaCl	SiO_2	Al_2O_3 und Fe_2O_3	N_2O_5	Unlösliches	CO_2 geb.	CO_2 u. org. Substanz	Summe
—	0,005625	Spuren	—	—	0,00200	—	0,017155
—	0,00425	0,0006	—	—	0,00140	—	0,017200
—	0,008	0,00036	—	—	0,00086	—	0,02008
—	nicht bestimmt	—	—	—	0,0023	—	0,012340
0,0025	0,00720	0,0009	—	0,00180	—	0,033500	0,08130
0,00590	0,00950	0,0027	—	0,00520	—	0,04500	0,09050
0,0015	0,00250	0,0012	—	0,00120	—	0,04410	0,06990

stand sind enthalten:

Cl	SO_3	SiO_2	Al_2O_3 und Fe_2O_3	Co_2	Summe
Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
18,18	4,56	32,90	Spuren	11,11	99,72
22,74	5,61	24,85	2,50	8,18	100,73
17,75	7,50	40,00	1,80	4,33	100,43

II. Die Quellen aus der Devonformation.

Die der Devonformation angehörenden Quellen Oberfrankens sind zum Theil berühmte Stahlquellen, welche hauptsächlich in der Stebener Gegend dem auf eruptivem Wege entstandenen Diabasgesteine, also einem devonischen Diabase entströmen. Wie schon in der allgemeinen Uebersicht der geologischen Verhältnisse Oberfrankens angedeutet, nehmen diese devonischen Diabasvorkommnisse mit ihren durch Verwitterung und verschiedene Umbildungen zu Stande gekommenen Schalsteinbildungen und Diabasbreccien einen grossen Theil des Frankenwaldes und Fichtelgebirges ein.

Die Schichtenfolge des Devons für dieses engere Gebiet ist nach v. Gümbel[1]) folgende:

Ober-devonstufe	Obere Kalklagen, Harte Grauwacke mit weissen Quarzadern und Pflanzeneinschlüssen, Untere Kalkbänke, Grobgriffelförmig brechende Schiefer und Tuffe.
Mittel-devonstufe	Tuffschichten, Schalstein mit Kalkputzen und Lehmschiefer.
Unter-devonstufe	Sereitenschiefer mit Quarzit- und tuffigen Grauwacke-Zwischenlagen.

In der Mitteldevonstufe beginnt schon das reichliche Auftreten der Diabase und Schalsteine und setzt sich auch noch in die Oberdevonstufe fort, deren Aufbau in folgendem Schema[2]) übersichtlich dargestellt ist:

1. Oberste Cypridinenschiefer;
2. Obere Reihe der Knollenkalke, obere Cypridinen- und Klymenienkalke;
3. Pflanzengrauwacke mit Quarzadern;
4. Untere Reihe der Knollenkalke, unterer Cypridinen- und Klymenienkalk und Orthoceratitenkalk;
5. Griffelförmig brechender, meist hellgrünlich grauer oder röthlicher Thonschiefer und Wetzsteinschichten, stellenweise Tuff- und Schalsteinlagen.

---

[1]) v. Gümbel, Fichtelgebirge und Frankenwald 1879.
[2]) v. Gümbel, ibidem.

Mit dieser Eruption der Diabasgesteine in diesem Terrain steht der Reichthum an Erzgängen in offenbarem Zusammenhange. Durch diese scheint dem mit Mineralbestandtheilen beladenen Wasser aus der Tiefe ein Weg geöffnet worden zu sein, um in den Spalten den Mineralgehalt in Form von Gang und Erzmassen abzusetzen. Höchst auffallend ist ja auch, dass die zu Tage tretenden sehr berühmten eisenhaltigen Säuerlinge auf dasselbe Revier beschränkt sind; denn rings um Steben findet man Säuerlinge nur an den Stellen zu Tage treten, wo ein Erzgang von einer Thalspalte durchkreuzt wird, wie dies bei den Stebener Mineralquellen, bei den Quellen im Höllenthale, in der Langenau etc. der Fall ist. Die Gangspalten bilden die Leitungskanäle für die Kohlensäure aus der Tiefe, die Gänge selbst liefern die Mineralbestandtheile, während die Thaleinschnitte das Wasser zubringen und die günstigsten Stellen darbieten, das mit Gas und Mineralstoffen angereicherte Wasser zu Tage treten zu lassen.

A. Die Quellen des kgl. Bades Steben.

Der Kurort Steben liegt am nordwestlichen Ende des Fichtelgebirges in einer Höhe von 580 Meter über dem Meere, umgeben von höheren waldigen Bergzügen des hochplateauartigen Uebergangsgebietes zwischen Franken- und Thüringerwald, der Wasserscheide zwischen Main und Saale. Die dort aus dem Diabase kommenden Säuerlinge sind schon seit langer Zeit bekannt und sind diese schon in den frühesten Jahren verschiedene Male analysirt worden. Ich übergehe hier diese älteren Analysen und möchte nur die von Professor v. Gorup[1]) im Jahre 1850—51 und die von Professor Reichardt[2]) im Jahre 1871 ausgeführten Analysen hier anführen. Ferner mögen noch die von J. Mayrhofer und mir gefundenen Resultate einer neuen diesjährigen Untersuchung der beiden Stebener Quellen Erwähnung finden; es wurden diese Analysen im Auftrage meines sehr verehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. A. Hilger ausgeführt.

Die Bohrlochprofile der beiden Quellen, welche ich der Freundlichkeit des kgl. Bauamtsassessors Schmitt von Hof verdanke, ergeben folgende Schichten:

---

[1]) Gorup-Besancz. Das Mineralbad Steben. 1850.
[2]) Reichardt, Archiv f. Pharmacie. 3. II. 124.

I. Bohrlochprofil der Tempelquelle (1871).

1. Lettiger sandiger Kies mit Grünstein und einzelnen Quarzstücken . . . . 4,05 m,
2. Festeres Gerölle mit Grünstein . . . . 1,05 m,
3. Fester Kies und Sand . . . . 0,70 m,
4. Festgelagerte Grünsteinstücke mit Schwefelkies . . 1,40 m.
(Jetzt ist der erste Wasserzufluss in einer Tiefe von 8,10 Meter verzeichnet.)
5. Graublauer, sandiger Letten . . . . 0,70 m,
6. Grober Kies, sehr fest gelagert mit grösseren Grünsteinstücken und Schwefelkies . . . . 1,60 m,
7. Fester sandiger Letten mit Grünsteinstücken und Kies 1,20 m,
8. Lettiger Sand mit Quarz . . . . 0,25 m,
9. Fester Grünstein mit Quarz . . . . 0,35 m,
10. Festgelagerter Kies mit Quarz . . . . 1,00 m.

Nun folgt in einer Tiefe von 13,20 Meter ein zweiter Wasserzufluss, während das Bohrloch noch 4,24 Meter tiefer durch hellgraue Letten getrieben ist.

II. Bohrlochprofil der Wiesenquelle
(nach dem kgl. Badeinspector Dr. Pfriem in Kissingen 1872).

1. Thonschiefergeröll
2. Lettenschichten
3. Sandreiche Lettenschichten
4. Blauer Triebsand mit Wasserzudrang
5. Uebergangs-Lettenschichten
6. Sandiger Letten

} 12 m.

Sandiger Letten, Quarzgeröll, harter Thonschiefer.

Das Wasser der Stebener Quellen erscheint frisch geschöpft vollkommen klar, dringt stark perlend in ziemlicher Stärke aus dem Rohre heraus und besitzt einen erfrischenden prikelnden eisenhaften, jedoch nicht unangenehmen Geschmack. Lackmuspapier wird merklich geröthet, jedoch verschwindet die Röthung bei längerem Liegen an der Luft; Curcumapapier damit befeuchtet wird nach einigem Liegen an der Luft merklich gebräunt. Wird das Wasser erhitzt, so scheidet sich unter lebhafter Gasentwicklung bei der sogenannten Tempelquelle ein gelblichrother Niederschlag aus, der im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat, Kalk und Magnesia, sowie etwas Kieselsäure besteht. Beim Erhitzen des Wassers aus der Wiesenquelle

scheidet sich nun nicht ein gelblichgefärbter, sondern ein rein weisser Niederschlag aus, der jedoch aus denselben Substanzen, wie der erstere besteht. Es beruht diese Ausscheidung in letzterer Form auf dem grösseren Kalkgehalt der Wiesenquelle; bei dem Wasser aus dem Langenauer Sauerbrunnen, der sogar sehr viel Kalk enthält, wurde die nämliche Beobachtung gemacht; es hüllt der ausfallende Kalk das Eisenoxydhydrat vollständig ein. Das Filtrat von dem Niederschlage enthält noch Kalk, Magnesia, Lithion, Kali, Natron, Chlor und Schwefelsäure und reagirt schwach alkalisch, was durch das Vorhandensein von kohlensaurem Natron bedingt ist.

Die Temperatur der Stebener Quellen ist keine constante, jedoch, was sehr auffallend erscheint, wurde diese bei den Messungen der vielen in der Umgegend von Steben zu Tage tretenden Sauerbrunnen stets gleich gefunden; so zeigten bei den Messungen im Juli vorigen Jahres die Langenauer Quelle, die beiden Stebener Quellen, die Quelle im Höllenthal etc. alle die gleiche Temperatur von 11 ° C. Reichardt fand die Temperatur der Quellen im Jahre 1871 um 2 Grade höher, v. Gorup im Jahre 1850 um einige Grade niedriger.

Die folgenden Analysen sind von Gorup-Besanez und Reichardt ausgeführt; die Werthe sind in Originalzahlen aufgeführt; letztere wurden noch der besseren Uebersicht wegen in Procentzahlen der Oxyde und Säuren umgerechnet.

In 1000 ccm des Wassers der Tempelquelle sind enthalten:

	Gorup-Besanez 1850		Reichardt 1871
	gr		gr
NaCl . .	0,00275	—	0,00200
Ka_2SO_4 .	Spur	—	0,00932
Na_2SO_4 .	0,01022	—	0,00032
Na_2CO_3 .	0,06416	$Na_2O(CO_2)_2$	0,03945
$CaCO_3$ . .	0,21789	$CaO(CO_2)_2$	0,24987
$MgCO_3$ . .	0,09011	$MgO(CO_2)_2$	0,09629
$FeCO_3$ . .	0,04092	$FeO(CO_2)_2$	0,04397
SiO_2 . . .	0,06131	—	0,05466
—	—	$MnO(CO_2)_2$	0,0104
Org. Subst. u. Verlust	0,01500	—	—
Summa:	0,50236		0,50628.

Dies entspricht im Liter:

	Gorup-Besanez gr	Reichardt gr	
Na_2O . . .	0,04343	0,01750	
K_2O . . .	—	0,00504	
Cl	0,00167	0,00120	
SO_2 . . .	0,00576	0,00445	
FeO . . .	0,0254	0,01978	
MnO . . .	—	0,00460	
CaO . . .	0,12202	0,09717	
MgO . . .	0,04291	0,03000	
SiO_2 .	0,06131	0,05466	
CO_2 gebunden	0,1877	0,27182	u. halbgeb.
Verlust . .	0,01500	—	
Summa:	0,5052	0,50622	
Freie und halbgeb. Kohlensäure	1,7447	1,67257.	

100 Theile Rückstand enthalten:

	Gorup-Besanez %	Reichardt %	
Na_2O . . .	8,60	3,45	
K_2O . . .	—	0,99	
Cl	0,33	0,23	
SO_3 . . .	1,14	0,87	
FeO . . .	5,02	3,90	
MnO . . .	—	0,90	
CaO . . .	24,16	19,20	
MgO . . .	8,50	5,90	
SiO_2 . . .	12,12	10,79	
CO_2 geb. .	37,16	53,70	u. halbgeb.
Verlust . .	3,00	—	
Summa:	100,03	99,93.	

Die folgenden Analysen sind von mir ausgeführt mit Ausnahme der Bestimmungen der Kohlensäure, des Mangans und Lithions, welche in der kgl. Untersuchungsanstalt fertig gestellt wurden.

In 1000 ccm sind enthalten:

	Tempelquelle gr	Wiesenquelle gr
$NaCl$	0,00409	0,00247
Na_2SO_4	0,00515	0,00124
K_2SO_4	0,00105	0,00923
$Na_2O(CO_2)_2$ . .	0,05210	0,06540
$Li_2O(CO_2)_2$ . .	Spuren	Spuren
$FeO(CO_2)_2$ . .	0,06229	0,05530
$MnO(CO_2)_2$ . .	0,00403	0,00340
$CaO(CO_2)_2$ . . .	0,32420	0,37500
$MgO(CO_2)_2$ . .	0,13400	0,12540
SiO_2	0,06289	0,06014
P_2O_5 u. Al_2O_3 .	Spuren	Spuren
Summa:	0,64980	0,69758.

Dies entspricht im Liter:

	Tempelquelle gr	Wiesenquelle gr
Na_2O	0,02600	0,02887
K_2O	0,00058	0,00500
Li_2O	spektralanalytisch nachweisbar	
Cl	0,00180	0,00150
SO_3	0,00330	0,00493
FeO	0,02803	0,02490
MnO	0,00180	0,00152
CaO	0,12610	0,14600
MgO	0,0419	0,03919
SiO_2	0,06289	0,06014
P_2O_5 u. Al_2O_3 .	Spuren	Spuren
CO_2 geb. u. halbgeb.	0,35738	0,38534
Summa:	0,64978	0,69739
Gesammtkohlensäure . .	3,0740	2,6020
Freie u. halbgeb. CO_2 .	2,9000	2,4100
Ganz- u. halbgeb. CO_2 .	0,3574 berechnet 0,3480 gefunden	0,3853
Freie CO_2	2,726 oder 1382,9 ccm Gas	2,2167 oder 1124,6 ccm Gas.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Tempelquelle %	Wiesenquelle %
Na_2O . . .	4,00	4,14
K_2O . . .	0,08	0,71
Li_2O . . .	Spuren	Spuren
Cl	0,28	0,22
SO_3 . . .	0,51	0,70
FeO . . .	4,31	3,57
MnO . . .	0,27	0,21
CaO . . .	19,43	20,98
MgO . . .	6,45	5,62
SiO_2 . . .	9,69	9,01
CO_2 geb. u. halbgeb.	55,06	55,29
Summa:	100,08	100,45.

Der Trockenrückstand bei 110 ⁰ getrocknet beträgt für die Tempelquelle 0,4535 gr, für die Wiesenquelle 0,46605 gr im Liter.

Für die Wiesenquelle fanden Gorup und Reichardt folgende Werthe in 1000 ccm Wasser:

	Gorup gr		Reichardt gr
NaCl . . .	0,00709	—	0,00078
K_2SO_4 . .	0,01251	—	0,00558
Na_2SO_4 . .	0,00046	—	0,00163
Na_2CO_3 . .	0,04137	$Na_2O(CO_2)_2$	0,07153
—	—	$Li_2O(CO_2)_2$	0,00023
$FeCO_3$ . .	0,04372	$FeO(CO_2)_2$	0,06698
—	—	$MnO(CO)_2$	0,02001
$CaCO_3$ . .	0,24725	$CaO(CO_2)_2$	0,47729
$MgCO_3$ . .	0,06623	$MgO(CO_2)_2$	0,14550
SiO_2 . . .	0,04644	—	0,06441
Al_2O_3 . . .	—	—	0,00386
P_2O_5 . . .	—	—	0,00062
Summa:	0,46507		0,85842.

Dies entspricht im Liter:

	Gorup	Reichardt
	gr	gr
Na_2O . . .	0,02814	0,03041
K_2O . . .	0,00663	0,00301
Li_2O . . .	—	0,00005
Cl	0,0043	0,00047
SO_3 . . .	0,00586	0,00341
FeO . . .	0,02713	0,03014
CaO . . .	0,13846	0,19000
MnO . . .	—	0,00900
MgO . . .	0,03153	0,04540
SiO_2 . . .	0,04644	0,06441
Al_2O_3 . . .	—	0,00386
P_2O_5 . . .	—	0,00062
CO_2 geb. .	0,17722	0,48170 u. halbgeb.
Summa:	0,46571	0,86248
Gesammtkohlensäure:	1,90528	2,27014.

100 Theile Rückstand enthalten:

	Gorup	Reichardt
	%	%
Na_2O . . .	6,04	3,52
K_2O . .	1,42	0,34
Li_2O . . .	—	Spuren
Cl	0,92	0,05
SO_3 . . .	1,23	0,39
FeO . . .	5,82	3,50
CaO . . .	29,73	22,04
MnO . . .	—	1,03
MgO . . .	6,76	5,26
SiO_2 . . .	9,32	7,47
Al_2O_3 . . .	—	0,44
P_2O_5 . . .	—	0,07
CO_2 geb. .	38,05	58,89 u. halbgeb.
Summa:	99,29	100,00.

Die Untersuchung der an der Quelle aufgefangenen Gase wurde in der kgl. Untersuchungsanstalt Erlangen vorgenommen und ergab nachstehende Resultate:

A. Tempelquelle.

Probe kleiner Gasblasen:

CO_2		Vol.-%	86,93
O	0,5	Luft	2,38
N	1,88		
sog. freier N			10,74
		Summa:	100,05 %.

Probe grosser Gasblasen:

CO_2		Vol.-%	0,77
O	8,73	Luft	41,55
N	32,82		
sog. freier N			57,68
		Summa:	100,00 %.

B. Wiesenquelle.

Probe	1		2		3	
CO_2 . . .		85,2 %		85,46 %		79,39 %
O . .	0,15	Luft 0,71 %	0,19	0,90 %	1,68	8,00 %.
N . .	0,56		0,71		6,32	
sog. freier N .		14,09 %		13,62 %		12,61 %
Summa:		100,00 %		99,98 %		100,00 %.

Professor Reichardt fand die bei der Wiesenquelle aufgefangenen Gase bestehend aus:

	%
CO_2 . . .	85,2
O	2,10
N	12,70
Summa:	100,00.

Wie die Analysen zeigen, ist das Wasser keineswegs das gleiche geblieben, sondern es ist eine ziemlich grosse Veränderung vor sich gegangen. Auch die jetzt ausgeführten Analysen weichen in mancher Hinsicht von denen der von Reichardt ausgeführten ab. Was sofort auffällt, ist der jetzt grössere Eisengehalt der Tempelquelle und die Abnahme an diesem bei der Wiesenquelle;

es ist dies in derselben Weise bei dem Kohlensäuregehalt der Fall indem mit der Zunahme der Kohlensäure bei der Tempelquelle eine Abnahme an dieser bei der Wiesenquelle zu constatiren ist. Dies ist jedoch leicht zu erklären, denn durch die gemachten, für die Tempelquelle glücklich verlaufenen Bohrversuche und durch zweckmässigere Fassung der Tempelquelle, andrerseits durch die unmittelbare Nähe, in der sich beide Quellen befinden, ist für die Tempelquelle ein grösserer Theil der aus den Gangspalten heraustretenden Kohlensäure gewonnen worden, welche früher durch den Schacht, aus dem die Wiesenquelle tritt, sich seinen Ausgang verschafft hatte. Dass durch solche Bohrversuche wohl eine Quelle auf Kosten der anderen an Kohlensäure und Mineralbestandtheilen angereichert werden kann, ist auch schon von v. Gümbel[1]) erwähnt worden. Mit der Kohlensäurezunahme geht selbstverständlich auch eine Zunahme von Eisenoxydul Hand in Hand; die Stebener Gegend ist von Mineralgängen förmlich durchzogen und sind neben Spatheisen, Rotheisenstein, besonders Eisenkiese in reichlicher Menge vorhanden. Bekanntlich setzt sich der Eisenkies ja sehr leicht um in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, welch' letztere mit den durch die freie Kohlensäure gelösten Bicarbonaten des Kalkes und der Magnesia sich umsetzt; durch die Kohlensäure wird das gebildete Eisenoxydulcarbonat in Lösung gehalten.

B. Die Max-Mariaquelle in der Langenau.

In südwestlicher Richtung von Untersteben in einem prächtigen Waldthale und zwar gleich beim Eingange in dasselbe nächst Geroldsgrün liegt unter den Ruinen des alten Schlosses Burgstein am südlichen Thalabhange der Langenauer Sauerbrunnen, eine Mineralquelle, die seit langer Zeit gekannt und den Stebener Quellen nahe steht. Sie entquillt der Erde ganz nahe am steilen Bergabhange und ist jetzt auch ganz gut gefasst, wenn auch nicht nach Art der Stebener Quellen, dass durch ein eingetriebenes Bohrloch und eingesetztes Rohr die Kohlensäure vollkommen gesammelt wird. In Folge dessen entströmt die Kohlensäure an mehreren Punkten innerhalb des Beckens und ist die Entwicklung des Gases keine gleichmässig andauernde, sondern eine mehr stossweise,

---

[1]) v. Gümbel, geognost. Beschreibung des Fichtelgebirges 1879. S. 621

manchmal sogar minutenlang aussetzende, dann aber schnell in grossen Blasen nacheinander auftretende. Ganz in der Nähe dieser Quelle am Berge tritt am Rande des grossen Kulmgebietes des Frankenwaldes ein mächtiges Lager von Klymenienkalk hervor und daselbst wurde auch eine Höhle, die einzige im Frankenwalde entdeckt, welche den weichen Zwischenlagern zwischen den dichteren Kalkbänken im Liegenden und den Kalkknollenlagen im Hangenden und einer sehr starken Zerklüftung der Gesteinslagen ihre Entstehung verdankt[1]). Als höchst beachtenswerth macht sich in den Höhlenwandungen die gänzliche Auslaugung der Kalkknollen und ihre Umbildung in einen weichen ockerigen Mulm bemerkbar. Die dazwischen liegenden Thonschieferfasern sind durch die Einwirkung der auf den Klüften niedergehenden Gewässer ganz ausgehöhlt und ist der Boden der Höhle mit Lagern von Ocker hoch bedeckt. Es ist das Vorkommen dieser Höhle und des Klymenienkalkes für die Langenauer Quelle ohne jeden Zweifel von ziemlicher Bedeutung, denn der Gehalt an Kalkcarbonat, der hier fast das Fünffache von dem der Stebener Quellen beträgt, verdankt seinen Ursprung dem Klymenienkalklager oder dem aus der Höhle absickernden mit Kalkcarbonat gesättigten Wasser.

Das Wasser der Max-Mariaquelle ist frisch geschöpft vollkommen klar, geruchlos und schmeckt erfrischend schwach eisenhaft. Lackmuspapier wird geröthet, jedoch verschwindet die rothe Farbe beim Liegen an der Luft; dagegen wird Curcumapapier, damit befeuchtet, an der Luft merklich gebräunt. Beim Kochen des Wassers scheidet sich unter energischer Kohlensäureentwicklung ein weisser Niederschlag aus, der aus Kalk, Eisenoxydhydrat, Magnesia und Kieselsäure besteht.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, concentrirt, zeigt deutliche alkalische Reaction, braust mit Säuren auf und enthält Kalk, Magnesia, Lithion, Kali, Natron neben Schwefelsäure und Chlor. Schwermetalle wurden selbst in Spuren nicht gefunden. Die Temperatur der Quelle beträgt 11,25 ^{0} C. Nachstehende Analysen, von denen die eine von v. Gorup-Besanez im Jahre 1850/51, die andere von mir im vorigen Jahre ausgeführt wurde, zeigen, dass der Gehalt an den einzelnen Mineralbestandtheilen sich im Laufe der Zeit bei dieser Quelle wenig verändert hat. Gegen früher

---

[1]) v. Gümbel, geognost. Beschreibung des Fichtelgebirges etc. 1879.

ist einerseits nur ein etwas höherer Eisen- und Kohlensäuregehalt, andrerseits ein kleiner Unterschied bei den Alkalien zu verzeichnen. Ersteres ist einfach durch die bessere Fassung bedingt, da bei der Analyse des Wassers im Jahre 1850 die Quelle noch gar nicht gefasst war.

In 1000 ccm des Wassers sind enthalten:

	Gorup 1850	Spaeth 1888
	gr	gr
K_2SO_4 . . .	0,01609	0,01209
KCl	0,01656	Spur
NaCl . . .	0,04716	0,00585
Na_2CO_3 . .	0,05228	0,03500
		= 0,0494 $Na_2O(CO_2)_2$
Li_2CO_3 . . .	0,01380	0,00825
		= 0,0129 $Li_2O(CO_2)_2$
$CaCO_3$ . . .	0,98291	0,95400
		= 1,0526 $CaO(CO_2)_2$
$MgCO_3$ . .	0,14254	0,16250
		= 0,209 $MgO(CO_2)_2$
$FeCO_3$ . .	0,02312	0,02350
		= 0,0324 $FeO(CO_2)_2$
SiO_2 . . .	0,08917	0,0895
Summa:	1,38363	1,33334.

Dies entspricht im Liter:

	Gorup	Spaeth
	gr	gr
K_2O . . .	0,01916	0,00654
Na_2O . . .	0,06377	0,05144
Li_2O . . .	0,0057	0,00330
CaO . . .	0,55043	0,53437
MgO . . .	0,06788	0,06550
FeO . . .	0,01435	0,01460
Cl	0,03647	0,03550
SO_3 . . .	0,00738	0,00550
SiO_2 . . .	0,08917	0,0895
CO_2 geb. .	0,53844	0,53256
Summa:	1,39275	1,33810
Gesammtkohlensäure:	2,9302	3,27.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Gorup %	Spaeth %
K_2O . . .	1,38	0,48
Na_2O . . .	4,59	3,84
Li_2O . . .	0,40	0,24
CaO . . .	39,66	39,93
MgO . . .	4,90	4,89
FeO . . .	1,03	1,09
Cl	2,62	2,65
SO_3	0,53	0,41
SiO_2 . . .	6,42	6,70
CO_2 geb. . .	38,08	39,80
Summa:	99,61	100,03.

Die Analyse der aufgefangenen Gase ergibt folgende Werthe:

	Probe I %	Probe II %
CO_2	89,7	92,5
N	10,0	7,5
O	0,24	0,0
Summa:	99,94	100,00.

Von Herrn Professor v. Gorup wurden die aufgefangenen Gase nur qualitativ untersucht.

Die ockerigen Absätze am Ausflusse der Quellen wurden schon von v. Gorup analysirt. Derselbe fand in dem Ocker, der sich bei der Tempelquelle abgesetzt hatte, in vorherrschender Menge Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Kohlensäure, Natron, Chlor und Schwefelsäure; in Spuren sind vorhanden: Arsen, Zinn (?) Kupfer, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, Fluor, Quellsalzsäure und eine stickstoffhaltige organische harzige Substanz, welche sich in Alkohol löste.

In dem Ocker der Langenauer Quelle wurden Metalloxyde vergebens gesucht, dagegen fand ebenfalls v. Gorup eine Spur Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, dann in grösserer Menge Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Kieselsäure neben Alkalien. An Weingeist gab die ockerige Masse eine höchst geringe Spur harzigen Extractstoffes ab, an kochendes Kali Quellsäure.

C.

Im Folgenden ist die Analyse eines der unteren Devonstufe aus den im Profil des Devons angegebenen Nereitenschichten entspringenden Süsswassers, welches zu einer neuen Wasserleitung in Steben Verwendung finden soll, angeführt. Das Wasser ist vollkommen farb-, geruch- und geschmacklos ohne Einwirkung auf Reagenspapier und hat eine Temperatur von 8 ⁰ C.

In 1000 ccm fand ich feste Bestandtheile:

	gr			gr
NaCl . .	0,0087	oder:	Na_2O .	0,00453
KCl . .	Spuren		K_2O .	0,00221
K_2SO_4 .	0,00348		CaO .	0,0138
K_2CO_3 .	0,00048		MgO .	0,00565
CaO N_2O_5	0,0255		Cl . .	0,005325
$CaCO_3$.	0,0091		SO_3 . .	0,00160
$MgCO_3$.	0,01186		SiO_2 .	0,01083
SiO_2 . .	0,01083		N_2O_5 .	0,01680
—	—		CO_2 geb.	0,01034
Summa:	0,06993			0,0710175.

Zur Oxydation der organischen Substanz sind 0,001 Gramm Sauerstoff für 1 Liter nothwendig.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	6,38
K_2O . . .	3,11
CaO . . .	19,43
MgO . . .	7,95
Cl	7,50
SO_3	2,25
SiO_2 . . .	15,25
N_2O_5 . . .	23,52
CO_2 geb. . .	14,56
Summa:	99,95

Der ziemlich hohe Procentgehalt der Kieselsäure ist auf die in den Nereitenschichten häufig vorkommenden Einlagerungen von Quarziten und tuffigen Grauwacken zurückzuführen, während der verhältnissmässig grosse Salpetersäuregehalt aus dem in der Nähe der Quelle befindlichen gedüngten Ackerboden herrühren dürfte.

Auf Seite 194 und 195 ist eine Uebersicht der Resultate von den Analysen der Wasser aus der Devonformation gegeben; daraus ist ersichtlich, dass sich die Stebener und Langenauer Säuerlinge durch einen Gehalt an Natriumcarbonat, resp. Natriumbicarbonat auszeichnen; dieses kann nun sich nur bilden, wenn das mit der Kohlensäure imprägnirte Wasser mit Gesteinen, welche alkalische Silicate enthalten, längere Zeit in Berührung bleibt; diesen Bildungsprocess muss man sich derart denken, dass in der wasserhaltigen Schicht, wo das Wasser stagnirt, der Zutritt der Kohlensäure zu demselben erfolgt. Diese Verhältnisse sind bei den Stebener Quellen auch vorhanden. Die Diabase sowohl, wie die bei den Bohrlochprofilen erwähnten Letten- und Thonschieferschichten enthalten ja alkalische Silicate, wie auch andrerseits die wasserhaltigen Schichten sowohl, als auch das Zuströmen von Kohlensäure vorhanden sind. Allerdings ist nur ein geringer Procentsatz von diesem Natronbicarbonat in den Stebener und Langenauer Quellen enthalten, jedoch selbst die an kohlensaurem Natron reichsten Mineralquellen, wie z. B. die Josephsquelle zu Bilin, weisen nur einen Procentgehalt von 0,4 auf, während doch eine gesättigte Auflösung viel mehr enthält. Dieses ist ein Zeichen, dass die kohlensauren Wasser nie solange mit dem Gesteine in Berührung bleiben, dass sie ganz mit den Producten der Zersetzung sich sättigen können.[1])

Von den gelösten Carbonaten ist das des Calciums am reichlichsten vorhanden, dann folgt das des Magnesiums, des Eisens und des Mangans; dies stimmt auch ganz gut mit dem Verhalten der betreffenden Salze gegen kohlensäurehaltiges Wasser zusammen; denn Kalkcarbonat löst sich am leichtesten, Mangancarbonat am schwersten in demselben.

Was das Vorkommen von Lithion in der Stebener- und dann in der Langenauer Quelle anbelangt, so lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, in welchen Gesteinen dasselbe enthalten sein soll; da bei der Langenauer Quelle sowohl, wie bei der Wiesenquelle Thonschiefer und Lettenschiefer besonders in der Tiefe vorkommen, so wäre vielleicht das Lithion in diesen Gesteinen zu suchen.

Der hohe Gehalt der Mineralquellen an Kieselsäure beruht auf dem Vorhandensein von Carbonaten der alkalischen Erden und

---

[1]) Bischof, chemische Geologie. Bd. I. S. 686.

dürfte vielleicht auch die Entstehung der Kohlensäure, wie sie Bischoff[1]) und Ludwig geben, damit zusammenhängen. Diese Ansicht, die auch v. Sandberger vertritt, dürfte schon eine weitere Berechtigung zur Annahme finden; nach dieser werden die Carbonate von Kalk, Magnesia und Eisenoxydul durch Kohlensäure und siedendes Wasser in grosser Tiefe unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt.

Ludwig[2]) hält es für wahrscheinlich, dass auf diese Weise, indem der devonische Kalk allmählich in Schalstein umgewandelt wird oder in Kieselschiefer und Thonstein übergeht, die Kohlensäure für die Säuerlinge der Wetterau und für die Nauheimer freimacht; dieselben geologischen Verhältnisse sind auch in unserem Gebiete vorhanden, wie andrerseits das häufige und verbreitete Vorkommen dieser Schalsteine und Thonschiefer auf einen solchen Umwandlungsprocess schliessen lässt. Ebenso beweist auch die Temperatur der Quellen von Steben etc. hinlänglich das Emporsteigen der Säuerlinge aus der grösseren Tiefe oder chemische Zersetzungsprocesse, die eine erhöhte Temperatur erzeugen.

Die Ansicht von Stein[3]), nach welcher der kohlensaure Kalk durch eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes zerlegt und dadurch Kohlensäure in grösserer Menge frei wird, dürfte wohl etwas unwahrscheinlich sein; auch v. Sandberger, der diese Ansicht für die Entstehung der Kohlensäure für die Kissinger Quellen vertrat, ist davon zurückgekommen.

Ueber die Zusammensetzung der in diesem Gebiete so häufig vorkommenden Diabase, Schalstein und Schalsteinschiefer mögen nachstehende Analysen einen Aufschluss geben. Wie schon einmal erwähnt, ist in den Diabasen ein ziemlich grosser Eisengehalt bemerkenswerth und auch der Kalkgehalt tritt nicht in den Hintergrund. Wenn auch über die Verwitterung der Diabase noch nicht besonders viel bekannt ist, so ist doch in einem solchen verwitterten Diabasboden ein verhältnissmässig grosser Gehalt an Eisenoxydhydrat und Kalk vorherrschend, so dass eigentlich bei dieser Verwitterung eine Ockerbildung vor sich geht.

---

[1]) Bischoff, chem. Geologie. Bd. I. S. 719.
[2]) Ludwig a. a. O. S. 42.
[3]) Jahrbuch f. Mineralogie 1845. S. 801.

Zusammenstellung der Wasser

1000 ccm enthalten Gramm	$NaCl$	KCl	K_2SO_4	Na_2SO_4	Na_2O $(CO_2)_2$	Li_2O $(CO_2)_2$	FeO $(CO_2)_2$	MnO $(CO_2)_2$
Tempelquelle v. Gorup	0,00275	—	Spur	0,01022	NO_2CP_3 0,06416	—	$FeCO_3$ 0,04092	—
Tempelquelle Reichardt	0,00200	—	0,00932	0,00032	0,03945	—	0,04397	0,01040
Tempelquelle 1888 .	0,00409	—	0,00105	0,00515	0,05210	Spuren	0,06229	0,00403
Wiesenquelle v. Gorup	0,007090	—	0,01251	0,00046	NO_2CO_3 0,04137	—	$FeCO_3$ 0,04372	—
Wiesenquelle Reichardt	0,00078	—	0,00558	0,001630	0,07153	0,00023	0,0669	0,02001
Wiesenquelle 1888 .	0,00247	—	0,00923	0,00124	0,06540	Spuren	0,05530	0,00340
Langenau v. Gorup .	0,04716	0,01656	0,01609	—	NO_2CO_3 0,05228	Li_2CO_3 0,0138	$FeCO_3$ 0,02312	—
Langenau Späth . .	0,05850	Spur	0,01209	—	NO_2CO_3 0,03500	Li_2CO_8 0,00825	$FeCO_3$ 0,02350	—
Süsswasser von Steben	0,0087	Spur	0,00348	—	K_2CO_3 0,00348	—	—	—

Dies entspricht

	Na_2O	K_2O	Li_2O	Cl	SO_3	FeO	CaO
Tempelquelle Gorup .	0,04343	—	—	0,00167	0,00576	0,0254	0,12202
Tempelquelle Reichardt	0,01750	0,00504	—	0,00120	0,00445	0,01978	0,09717
Tempelquelle 1888 .	0,0260	0,000580	Spectral-analyt. nachweisbar	0,0018	0,003303	0,02803	0,12610
Wiesenquelle Gorup .	0,02814	0,00663	—	0,0043	0,00586	0,02713	0,13846
Wiesenquelle Reichardt	0,03041	0,00301	0,00005	0,00047	0,00341	0,03014	0,19000
Wiesenquelle 1888 .	0,02887	0,00750	Spectral-analyt. nachweisbar	0,0015	0,00493	0,0249	0,14600
Langenau Gorup . .	0,06377	0,01960	0,0057	0,03647	0,00738	0,01435	0,55043
Langenau Späth .	0,05144	0,00654	0,0033	0,53437	0,00550	0,01460	0,53437
Süsswasser Steben .	0,00453	0,00221	—	0,005325	0,00160	—	0,01380

In 100 Theilen Rück-

	Na_2O	K_2O	Li_2O	Cl	SO_5	FeO	CaO
	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
Tempelquelle Gorup .	8,60	—	—	0,33	1,14	5,02	24,16
Tempelquelle Reichardt	3,45	0,99	—	0,23	0,87	3,90	19,20
Tempelquelle 1888 .	4,00	0,08	Spuren	0,28	0,51	4,31	19,43
Wiesenquelle Gorup .	6,04	1,42	—	0,92	1,23	5,82	29,73
Wiesenquelle Reichardt	3,52	0,34	Spuren	0,05	0,39	3,50	22,04
Wiesenquelle 1888 .	4,14	0,71	Spuren	0,22	0,70	3,57	20,98
Langenau Gorup . .	4,59	1,38	0,40	2,62	0,53	1,03	39,66
Langenau Späth . .	3,84	0,48	0,24	2,65	0,41	1,09	39,93
Süsswasser Steben .	6,38	3,11	—	7,50	2,25	—	19,43

aus der Devonformation.

CaO $(CO_2)_2$	MgO $(CO_2)_2$	$CaON_2O_5$	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	Gesammt CO_2 geb., halbgb. und freie	Verlust	Summe ohne CO_2	Temperatur
$CaCO_3$ 0,21789	$MgCO_3$ 0,09011	—	0,06131	—	—	1,7447	0,015	0,50236	10° C
0,24987	0,09629	—	0,05466	—	—	freie und halbgeb. 1,67257	—	0,50628	13° C
0,32420	0,13400	—	0,06289	Spuren	Spuren	freie 3,07400	—	0,64980	11° C
$CaCO_3$ 0,24725	$MgCO_3$ 0,06623	—	0,04644	—	—	1,90528	—	0,46507	10° C
0,47729	0,14550	—	0,06441	0,00386	0,00062	2,27014	—	0,86248	13° C
0,37500	0,1254	—	0,06014	Spuren	Spuren	2,60200	—	0,69758	11° C
$CaCO_3$ 0,98291	$MgCO_3$ 0,14254	—	0,08917	—	—	2,9302	—	1,3844	8,43° C
$CaCO_3$ 0,95400	$MgCO_3$ 0,1625	—	0,08950	—	—	3,27	—	1,33394	11,25° C
$CaCO_3$ 0,00910	$MgCO_3$ 0,01186	0,0255	0,01083	—	—	—	—	0,06993	8,0° C

im Liter:

MgO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	P_2O_5	CO_2 geb.	Verlust	N_2O_5	Summe	Trockenrückstand
0,04291	—	0,06131	—	—	0,1877	0,01500	—	0,5052	—
0,03000	0,00460	0,05466	—	—	0,27182	—	—	0,50622	—
0,04190	0,00180	0,06289	Spuren	Spuren	0,35738	—	—	0,64978	0,4535
0,03153	—	0,04644	—	—	u. halbgeb. 0,17722	—	—	0,46571	—
0,04540	0,0090	0,06441	0,00386	0,00062	0,48170	—	—	0,86248	—
0,39190	0,00152	0,06014	Spuren	Spuren	0,38534	—	—	0,69739	0,46605
0,06788	—	0,08917	—	—	u. halbgeb. 0,53844	—	—	1,39275	—
0,06550	Spuren	0,08950	—	—	0,53256	—	—	1,33881	1,2756
0,00565	—	0,01083	—	—	0,01034	—	0,0168	0,0710175	0,08370

stand sind enthalten:

MgO Procent	MnO Procent	SiO_2 Procent	Al_2O_3 Procent	P_2O_5 Procent	CO_2 geb. Procent	Verlust Procent	N_2O_5 Procent	Summe Procent
8,50	—	12,12	—	—	24,16	3,00	—	100,03
5,90	0,90	10,79	—	—	53,70	—	—	99,93
6,45	0,27	9,69	Spuren	Spuren	u. halbgeb 55,06	—	—	100,08
6,76	—	9,32	—	—	u. halbgeb. 38,05	—	—	99,29
5,26	1,03	7,47	0,44	0,07	55,89	—	—	100,00
5,62	0,21	9,01	Spuren	Spuren	u. halbgeb. 55,29	—	—	100,45
4,90	—	6,42	—	—	u. halbgeb. 38,08	—	—	99,61
4,89	—	6,70	—	—	39,80	—	—	100,03
7,95	—	15,25	—	—	14,56	—	23,52	99,95

Schalstein in der Nähe von Hof:[1])

	%
SiO_2 u. TiO_2 .	45,097
Al_2O_3	12,018
Fe_2O_3	6,382
FeO u. MnO .	6,548
CaO	8,123
MgO	9,904
CO_2	3,409
P_2O_5	0,533
K_2O u. Na_2O .	2,893
H_2O	4,615
Summa:	99,522.

Maximum und Minimum aus 11 Analysen von Diabasen:[2])

	Maximum	Minimum
SiO_2 . . .	58,71	42,80
Al_2O_3 . . .	20,50	13,28
Fe_2O_3 FeO } .	17,86	10,00
CaO . . .	8,80	4,77
MgO . . .	6,47	0,92
K_2O . . .	7,69	1,12
Na_2O . .	6,13	0,60
H_2O . . .	5,89	1,55.

Aus diesen Analysen lässt sich ersehen, dass trotz der Veränderung, welche bei der Umwandlung der Diabase in Schalsteine vor sich ging, weder eine beträchtliche Auslaugung noch eine nennenswerthe Zufuhr von Stoffen erfolgt ist.

III. Die Wasser aus der Präcarbon- oder Kulmformation.

Als Schlussglied des sogenannten Thonschiefergebietes, welches den Steinkohlenschichten häufig zur unmittelbaren Unterlage dient und häufig auch direct mit diesem vereinigt als Unterabtheilung der Steinkohlenformation selbst betrachtet wird, zeigt sich ein über

[1]) v. Gümbel, geognost. Beschreibung des Fichtelgebirges 1879. S. 227.
[2]) Bischof, chem. Geologie. Bd. III. S. 453.

den ganzen Frankenwald mächtig verbreitetes Thonschiefer- und Grauwackengebilde in ganz engem Anschlusse an die unmittelbar unterlagernden Devonschichten, die Präcarbon- oder Kulmformation genannt. Dieselbe zerfällt nach v. Gümbel[1]) im fränkischen Waldantheile in:

I. Obere Kulmschichten und

II. Lehestener Dachschiefer oder untere Kulmschichten.

In der Gesteinsbeschaffenheit der oberen Kulmschichten herrscht durch das ganze Gebiet eine grosse Gleichförmigkeit; es wechselt zwischen unregelmässig blättrig brechenden Thonschieferschichten und sandsteinartiger Grauwacke, die man im Allgemeinen als Kulmsandstein bezeichnet; diese oberen Kulmschichten sind besonders zwischen dem Rodach- und Tettauthal, also durch den ganzen Frankenwald sehr verbreitet. In der unteren Abtheilung der Kulmformation finden sich neben schwarzen Thonschieferlagen entweder Zwischenbänke von Berg- oder Kulmkalk, kalkige Grauwacke mit Conglomeraten und Lyditbildungen, die sogenannte Fichtelgebirgsfacies, oder vorherrschend Dachschieferschichten, welche besonders bei Lehesten unfern Ludwigstadt sehr verbreitet sind und dieser Facies mit Berechtigung die Bezeichnung „Lehestener Schichten" geben.

Die Wasser, die aus diesem Gebiete der Untersuchung unterzogen wurden, sind nicht aus den Quellen geschöpft, sondern es wurde, da ja doch die Wasser fast immer in dem nämlichen geologischen Terrain fliessen, den Flüssen entnommen. Zudem ist auch für die Flüsse, von denen das Wasser zur Analyse gewählt wurde, keine eigentliche Quelle zu finden; es ist das aus den Höhenzügen absickernde und abfliessende Wasser, das sich in wiesenreichen Thalgründen sammelt und dann bald als Flüsschen in den Thälern auftaucht. Herrn Apotheker Kömm in Kronach, welcher die Güte hatte mir diese Wasser zu besorgen, erlaube ich mir an dieser Stelle, meinen besten Dank auszusprechen.

Zuerst mögen noch einige Analysen der in den Kulmschichten häufig vorkommenden Gesteine Erwähnung finden, um daraus ersehen zu können, dass die Wasser des Frankenwaldes in Uebereinstimmung mit den geologischen Verhältnissen den Wassern der

---

[1]) v. Gümbel, Fichtelgebirge 1879. S. 419.

Urgebirgsformation gegenüber ganz andere Eigenschaften zeigen. Das Wasser aus dieser Formation ist stets auch in seinem weiteren Laufe vollkommen hell und klar, ohne die braune Färbung der dem Urgebirge entstammenden Wasser zu zeigen.

Die chemische Zusammensetzung von gewöhnlichem grauen Thonschiefer aus den oberen Kulmschichten von Pressig bei Kronach ergibt sich nach einer Analyse von Ad. Schwager[1]) folgendermassen:

	%
SiO_2 . . .	53,32
Al_2O_3 . .	17,32
Fe_2O_3 u. FeO	18,58
CaO . . .	1,53
MgO . . .	2,86
K_2O . . .	2,45
Na_2O . .	0,54
Glühverlust	3,44
Summa:	100,04.

In:

	%
HCl löslich . .	45,12
H_2SO_4	24,98
Rest	29,95
Summa:	100,05.

Der ebenfalls sehr häufig vorkommende Kulmsandstein wurde von mir analysirt und fand ich in einem aus dem Doverthale oberhalb der Dovermühle entnommenen folgende Bestandtheile:

	%
SiO_2 . .	76,14
Fe_2O_3 . . .	4,28
FeO . . .	3,54
Al_2O_3 . . .	6,52
CaO . . .	1,78
MgO . . .	0,86
K_2O . . .	1,56
Na_2O . . .	2,27
H_2O . . .	2,81
P_2O_5 . . .	0,34
Summa:	100,10.

[1]) v. Gümbel, geognost Beschreibung des Fichtelgebirges 1879. S. 283.

Beim ersten Blicke wird der ziemliche Gehalt an Phosphorsäure auffallen, was jedoch dadurch erklärlich wird, dass zur Analyse vollkommen unverwitterte Stücke nicht gefunden werden konnten; das Bindematerial dieser Sandsteine besteht aus thonigen Massen.

In den untersten Kulmschichten spielen vor Allem die Dachschiefer, Lehestener Schiefer, eine grosse Rolle. Die angeführten Analysen sind von Dr. Maeder[1]) ausgeführt.

I. Aus den unteren Kulmschichten, sog. Lehestener Dachschiefer von Eisenberg bei Ludwigstadt:

	%
SiO_2 . . .	58,36
Al_2O_3 . .	25,64
Fe_2O_3 u. FeO	6,96
CaO . . .	0,05
MgO . . .	0,71
K_2O . . .	3,07
Na_2O . .	1,25
Glühverlust	4,06
Summa:	100,10.

In:

	%
HCl zersetzbar	22,25
H_2SO_4	41,00
Rest	36,75
Summa:	100,00.

II. Aus dem Schieferbruche von Dürrenwaid und Franzensberg bei Nordhalben:

	Dürrenwaid %	Franzensberg %
SiO_2 . . .	67,40	58,02
Al_2O_3 . .	14,74	17,95
Fe_2O_3 FeO .	8,34	6,42
FeS . . .	—	7,71
CaO . . .	0,32	0,52
MgO . . .	1,29	1,43
K_2O . . .	2,21	2,50
Na_2O . .	1,03	2,27
Verlust . .	4,52	3,75
Summa:	99,85	100,57.

[1]) Inaug.-Dissertat. Halle 1873 u. v. Gümbel, Fichtelgebirge 1879, S. 287.

	Dürrenwaid	Franzensberg
	%	%
In HCl zersetzbar	22,00	16,49
„ H_2SO_4 „	32,55	36,75
Rest	45,45	39,00
Summa:	100,00	100,00.

A. Das Wasser aus dem Haslachflusse.

Die Haslach nimmt ihren Anfang nördlich von dem Pfarrdorfe gleichen Namens aus einem Wiesengrunde, in welchem sich das von den Berghöhen zusammensickcrnde Wasser ansammelt und durch schwache hie und da zu Tage tretende Quellen noch eine Anreicherung findet. Nach der Vereinigung mit dem ganz in der Nähe hervorkommenden Dammbachflusse fliesst die Haslach wie alle Flüsse des Frankenwaldes in südlicher Richtung in Bergthälern dem Maingebiete zu. Von den Nebenflüssen der Haslach kommen die meisten gleichfalls aus dem Kulmgebiete, nur einige kleine Bäche aus dem oberen Rothliegenden münden ein, wie auch noch die Haslach eine Strecke lang durch Rothliegendes und Buntsandstein fliesst. Eine Viertelstunde vor der Stadt Kronach wurde das Wasser zur Analyse entnommen; es war vollkommen hell und hatte eine Temperatur von 15 ° C.

In 1000 ccm fand ich feste Bestandtheile:

	gr			gr
NaCl . . .	0,01170	oder:	Na_2O .	0,00782
Na_2SO_4 . .	0,00371		K_2O . .	0,00522
K_2SO_4 . .	0,002732		CaO . .	0,0168
K_2CO_3 . .	0,00549		MgO . .	0,0049
$CaCO_3$ . .	0,0300		Fe_2O_3 / Al_2O_3 .	0,00045
Fe_2O_3 / Al_2O_3 . .	0,00045		SiO_2 . .	0,0040
$MgCO_3$ . .	0,0103		Cl . . .	0,0071
SiO_2 . . .	0,004		SO_3 . .	0,003345
N_2O_5 . . .	0,0003		N_2O_5 .	0,0003
—	—		CO_2 . .	0,02034
Summa:	0,068682			0,070275.

Sauerstoff zur
Oxydation: 0,00126.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O	10,87
K_2O	7,35
CaO	23,66
MgO	6,90
Fe_2O_3 } Al_2O_3 } . . .	0,63
SiO_2	5,63
Cl	10,00
SO_3 . . .	4,71
N_2O_5	0,42
CO_2	28,74
Summa:	99,91.

Das Wasser aus dem Kronachflusse wurde ebenfalls eine Viertelstunde vor Kronach geschöpft und in 1000 ccm folgende Bestandtheile gefunden:

	gr		gr
NaCl . .	0,0117	oder: Na_2O .	0,00755
Na_2SO_4 . .	0,00309	K_2O .	0,0052
K_2SO_4 . .	0,002939	CaO .	0,030425
K_2CO_3 . .	0,005297	MgO .	0,00763
CaCO . .	0,05430	Fe_2O_3 } Al_2O_3 }	0,00035
$MgCO_3$ . .	0,01602	SiO_2 .	0,004975
Fe_2O_3 } Al_2O_3 } . .	0,00035	Cl . .	0,00710
SiO_2 . . .	0,004975	SO_3 .	0,00309
N_2O_5 . .	0,0003	N_2O_5 .	0,0003
—	—	CO_2 geb.	0,033962
Summa:	0,098971		0,100582.

Zur Oxydation der organischen Substanz in einem Liter Wasser sind nöthig 0,00071 gr Sauerstoff; die Temperatur betrug bei der Entnahme 14 ° C und war das Wasser gleich dem vorigen vollkommen klar.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O	7,51
K_2O	5,17
CaO	30,27
MgO	7,59
Fe_2O_3, Al_2O_3 . . .	0,34
SiO_2	4,95
Cl	7,06
SO_3	3,07
N_2O_5	0,29
CO_2 . . .	33,79
Summa:	100,04.

Der Kronachfluss hat seinen Namen erst nach der Vereinigung der beiden Gebirgsflüsschen, der Kremnitz und des Grümbelbaches, erhalten; die erstere besteht aus dem Kremnitz- und Doverbache und nehmen beide ihren Ursprung aus den unteren Kulmschichten, während der letztere, aus dem Lachsgrün- und Tiefenbache sich zusammensetzend, aus den oberen Kulmschichten hervorkommt. Bis Heinberg läuft die Kronach ununterbrochen durch Kulmschichten, von da abwechselnd durch unteren Muschelkalk und Buntsandstein. Vergleicht man die gefundenen Zahlen beider Wasser miteinander, so ist eine ziemliche Uebereinstimmung zu finden und es ist leicht zu erkennen, dass dieselben aus ein und derselben Formation ihren Ursprung nehmen müssen. Die einzigen etwas grösseren Abweichungen in dem Kalkgehalte und dann im Eisengehalte lassen sich leicht erklären und zeigen, wie sehr der Gehalt an mineralischen Stoffen im Flusswasser von den geologischen Verhältnissen der Gegend abhängig ist, welche das betreffende Wasser durchfliesst. Während bei dem Haslachflusse der Gehalt an kohlensaurem Kalk nur 0,03 gr im Liter beträgt, so ist derselbe bei dem Wasser vom Kronachflusse auf 0,054 gr, fast das Doppelte, gestiegen, obwohl in den Ursprungsgebieten das gleiche Gesteinsvorkommen constatirt ist. Wie schon erwähnt wurde, fliesst nun die Kronach, wenn auch nur kurze Zeit, durch unteren Muschelkalk und hat in Folge dessen eine Anreicherung ihres Kalkgehaltes erfahren. Der Gehalt an Eisen ist bei der Haslach etwas höher als bei der Kronach und hat seinen

Grund darin, dass die Haslach einige kleine Flüsschen aus dem Rothliegenden aufnimmt, welche sich, wie bei den Analysen von Wasser aus diesem Gebiete zu ersehen ist, durch einen verhältnissmässig hohen Eisengehalt auszeichnen, der durch das vorkommende Gesteinsmaterial bedingt ist. Hier dürften am zweckmässigsten auch noch die übrigen Analysen der Flusswässer, welche dem Maingebiete angehören, eine Stelle finden, wenn dieselbe auch nicht der Kulmformation entspringen. Geht man von den eben besprochenen Flüssen Haslach und Kronach nach Osten hin weiter, so kommt man zu einem dritten und zwar dem stärksten Flusse des Frankenwaldes, der Rodach, welche auf ihrem oberen Laufe fast nur durch das Kulmgebiet fliesst, wie auch alle von der rechten Seite herkommenden Nebenflüsse der Kulmformation angehören. Die Rodach besteht aus der eigentlichen Rodach und der wilden Rodach. Die erstere entspringt aus dem Rodachbrunnen aus oberen Devonschichten, sogenannten Cypridinenschichten, welche an den Kulm des Frankenwaldes angrenzen und an denen entlang die Rodach eine kurze Strecke dahinfliesst, um bald ausschliesslich durch Kulm ihr Flussgebiet zu nehmen. Von den von links kommenden Nebenflüssen nehmen einige ihren Ursprung aus Schalstein, aus Kulm und die stärkere sogenannte wilde Rodach, aus dem von Köditz bei Hof nach Südwest schräg sich hinziehenden Zuge von Untersilurschichten. Unterhalb Steinwiesen vereinigen sich beide Rodach und nehmen nun ihren Lauf durch oberen und unteren Muschelkalk, durch Buntsandstein, eine kurze Strecke auch an Gypskeuper vorbeifliessend.

In 1000 ccm des bei der Hammermühle in der Nähe von Kronach entnommenen Wassers der Rodach fand ich:

	gr			gr
NaCl . . .	0,00562	oder:	Na_2O .	0,00298
KCl . . .	0,00296		K_2O . .	0,00187
$CaSO_4$ . .	0,00685		CaO . .	0,035275
$CaCO_3$ . .	0,0581		MgO .	0,00738
$MgCO_3$.	0,01547		Fe_2O_3, Al_2O_3	0,0001
Fe_2O_3, Al_2O_3 .	0,0001		SiO_2 .	0,00425
SiO_2 . .	0,00425		Cl . .	0,00482
N_2O_5 . . .	0,00072		SO_3 . .	0,00403
—	—		N_2O_5 .	0,00072
—	—		CO_2 geb.	0,041034
Summa:	0,09407			0,102559.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	2,86
K_2O . . .	1,79
CaO . . .	34,97
MgO . .	7,09
Fe_2O_3 / Al_2O_3 .	0,09
SiO_2 . . .	4,08
Cl	4,53
SO_3 . .	3,87
N_2O_5 . . .	0,69
CO_2 . . .	39,45
Summa:	99,33.

Auch dieses Wasser war vollkommen klar, zeigte eine Temperatur von $13^{1}/_{2}$ ° C und war zur Oxydation der organischen Substanz in einem Liter 0,00087 gr Sauerstoff nothwendig.

Ausserhalb Kronach vereinigt sich die Rodach mit den beiden Flüssen der Kronach und der Haslach zur Rodach und sind in folgender Analyse die Bestandtheile des Wassers aus der vereinigten Rodach, welches bei Neuses entnommen wurde, angeführt.

1000 ccm enthalten:

	%			%
NaCl . .	0,00741	oder:	Na_2O .	0,00393
KCl . . .	0,004179		K_2O . .	0,002639
$CaSO_4$ . .	0,0077		CaO . .	0,03065
$CaCO_3$ . .	0,049		MgO .	0,00354
Fe_2O_3 / Al_2O_3 .	0,0002		Fe_2O_3 / Al_2O_3	0,0002
$MgCO_3$ . .	0,00743		SiO_2 .	0,0035
SiO_2 . . .	0,0035		Cl . .	0,00648
N_2O_5 . .	0,00024		SO_3 . .	0.00453
—	—		N_2O_5 .	0,00024
—	—		CO_2 . .	0,02545
Summa:	0,079659			0,081159.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%		%
Na_2O . . .	4,79	SiO_2 . . .	4,25
K_2O . . .	3,21	Cl	7,90
CaO . . .	37,37	SO_3 . . .	5,52
MgO . . .	4,56	N_2O_5 . . .	0,29
Fe_2O_3, Al_2O_3 .	0,24	CO_2 . . .	31,03
		Summa:	99,16.

Die Temperatur des Wassers betrug 15° C; zur Oxydation der organischen Substanz in einem Liter wurden 0,00119 gr Sauerstoff verbraucht.

Wie aus der Zusammenstellung der vier Flusswasser auf den beiden folgenden Seiten zu ersehen ist, enthält das Wasser der vereinigten Rodach so ziemlich das Mittel aus den drei dieselbe bildenden Flüssen, zumal wenn man noch berücksichtigt, dass die Rodach die bei weitem grössere Wassermenge mit sich bringt. Der bei den anderen Flüssen fehlende Gehalt an Gyps in der Rodach kennzeichnet in interessanter Weise die Wirkung der mineralogischen und geologischen Beschaffenheit des von den Flüssen durchströmten Gebietes; dieser Gyps wurde von dem Wasser der Rodach auf seinem Laufe durch den Gypskeuper gelöst und findet sich in dieser und auch in der vereinigten Rodach wieder, während die bei der Kronach und Haslach gefundenen allerdings in geringer Menge vorhandenen Sulfate der Alkalien nach der Vereinigung nicht mehr nachzuweisen waren. Der Gehalt an Alkalien, sowie an Chlor tritt bei der Rodach in den Hintergrund und ist es sehr interessant, dass in dem Wasser der vereinigten Rodach die Salze der Alkalien so ziemlich im Mittel aus den drei Flüssen vorhanden sind.

Wie bei den Säuerlingen, so findet man auch in den Flusswassern stets den kohlensauren Kalk in vorwiegender Menge, in geringerer dann die kohlensaure Magnesia, der Gehalt an dieser hat in auffallender Weise in der vereinigten Rodach abgenommen und steht in keinem proportionalen Verhältnisse zu dem Gehalte der drei anderen Flüsse an dieser. In den Analysen tritt das Kali auch hier sehr bedeutend gegen das Natron zurück.

Zusammenstellung der vier Fluss-

In 1000 ccm sind enthalten	NaCl	KCl	NO_2SO_4	K_2SO_4	K_2CO_3	$CaCO_3$
Haslachfluss	0,01170	—	0,00371	0,002732	0,005490	0,03000
Kronachfluss	0,01170	—	0,00309	0,002939	0,005297	0,05430
Rodachfluss	0,00562	0,00296	—	—	—	0,0581
Vereinigte Rodach .	0,00741	0,004179	—	—	—	0,049

Dies entspricht

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO
Haslachfluss	0,00782	0,00522	0,01680	0,00490
Kronachfluss	0,00755	0,00520	0,030425	0,00763
Rodachfluss	5,00298	0,00187	0,035375	0,00738
Vereinigte Rodach .	0,05393	0,002639	0,03060	0,00354

In 100 Theilen Rück-

	Na_2O Procent	K_2O Procent	CaO Procent	MgO Procent
Haslachfluss	10,87	7,35	23,66	6,90
Kronachfluss	7,51	5,17	30,27	7,59
Rodachfluss	2,26	1,79	34,97	7,09
Vereinigte Rodach .	4,79	3,21	37,37	4,56

wasser aus dem Frankenwalde.

$CaSO_4$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	SiO_2	N_2O_5	Summe	Temperatur	Trockenrückstand
—	0,01030	0,00045	0,00400	0,0003	0,068682	15,0° C	0,08250
—	0,01602	0,00035	0,004975	0,0003	0,098971	14,0° C	0,1099
0,00685	0,01547	0,00010	0,00425	0,00072	0,09407	13,5° C	0,111875
0,0077	0,00743	0,0002	0,0035	0,00024	0,079659	15,0° C	0,112175

im Liter:

Fe_2O_3 u. Al_2O_3	SiO_2	Cl	SO_3	N_2O_5	CO_2 geb.	Summe
0,00045	0,00400	0,00710	0,003345	0,00030	0,02054	0,070275
0,00035	0,004975	0,00710	0,00309	0,00030	0,033962	0,100582
0,00010	0,004250	0,00482	0,00403	0,00072	0,041034	0,102559
0,00020	0,00350	0,00648	0,00453	0,00024	0,02545	0,081159

stand sind enthalten:

Fe_2O_3 u. Al_2O_3 Procent	SiO_2 Procent	Cl Procent	SO_3 Procent	N_2O_5 Procent	CO_2 geb. Procent	Summe Procent
0,63	5,63	10,00	4,71	0,42	28,74	99,91
0,34	4,95	7,06	3,07	0,29	33,79	100,04
0,09	4,08	4,53	3,87	0,69	39,45	99,33
0,24	4,25	7,9	5,52	0,29	31,03	99,16

B. Die Wasser aus dem rothen und weissen Main, sowie aus dem vereinigten Maine.

Der Main, der grösste Fluss Oberfrankens, der die aus dem Frankenwalde und dem grösseren Theil des Fichtelgebirges kommenden Wasser dem Meere zuführt, besteht aus dem weissen und rothen Main, welche sich unterhalb Kulmbach bei Schloss Steinhausen vereinigen.

Der weisse Main entspringt aus dem Granite des Fichtelgebirges am Ochsenkopfe in einer Höhe von 2739 Fuss und nimmt nach seinem Abflusse ins Thal sofort eine westliche Richtung an. Er fliesst bis nach Berneck, wo derselbe das Gebirge verlässt, durch Urgebirgsgesteine, hauptsächlich durch Phyllit, Gneissphyllit, Hornblendegneiss, nordöstlich von Goldkronach eine kleine Strecke auch an kambrischen Schichten vorbei. Von Berneck an nimmt der Main seinen Lauf hauptsächlich durch das Triasgebiet; so fliesst er eine ziemliche Strecke an den Stufen des unteren Gypskeupers vorbei, hierauf durch Lettenkeuper, durch oberen und unteren Muschelkalk und von Trebgast an bis Kulmbach durch oberen Buntsandstein und Röth. Die Nebenflüsse, die der weisse Main auf seinem Laufe bis zur Vereinigung mit dem rothen Maine, aufnimmt, kommen theils aus dem Urgebirge, einige aus dem Kulmgebiete, die aber wie die Steinach ziemliche Strecken von Muschelkalk durchfliessen.

Der rothe Main nimmt seinen Ursprung aus einem Gebiete, in dem brauner Jura, weisser Jura und Keuper nahe bei einander zu finden sind, fliesst jedoch in seinem weiteren Laufe ausschliesslich durch die verschiedensten Stufen und Abtheilungen des Keupers hindurch; von seinen Nebenflüssen kommen einige gleichfalls aus Keuperschichten, die ziemlich starke Steinach aus dem Urgebirge und einige kleinere aus dem unteren Lias.

In der auf Seite 210 und 211 gegebenen Uebersicht sind die drei Analysen des Maines, vom rothen, weissen und vereinigten Main von mir ausgeführt, während die des Maines bei Offenbach der Zusammenstellung von Analysen von Flusswassern in Roth's chemischer Geologie entnommen ist.

Das Wasser aus den drei Mainen wurde bei mittlerem Wasserstande im Juli entnommen und zwar das Wasser aus dem weissen Main in der Nähe von Melkendorf unterhalb Kulmbach, das vom rothen Main vor Schloss Steinhausen und das vom vereinigten Main eine halbe Stunde nach der Vereinigung beider bei Mainleus.

Das Wasser selbst war vollkommen hell und geruchlos. Was die Veränderungen anbelangt, die ein Flusswasser auf seinem Laufe erleidet, so sind dieselben eben doch ziemlich weitgehende. Bei den Wässern aus der Urgebirgsformation ist die Analyse eines Wassers aus der Nabquelle angegeben worden, welche ganz in der Nähe der Quelle des weissen Maines liegt und auch dem nämlichen Granite entspringt. Wohl sind alle Bestandtheile, welche in dem Quellwasser der Nab nachgewiesen wurden, auch in dem Mainwasser gefunden worden, allein dieselben sind sehr bedeutend gestiegen, wie auch schon ein Blick auf den gefundenen Trockenrückstand zeigt und wie es besonders noch durch die Zahlen des Gypses, des Kalk- und Magnesiacarbonates in erster Linie bewiesen wird; ist ja doch der Gehalt von Calciumoxyd von 0,0007 auf 0,04, der Gehalt an Magnesia von 0,00043 auf 0,009 gestiegen und hat auch die Schwefelsäure jetzt schon so wesentlich zugenommen, dass es nicht auffallen kann, dass die Analysen des Maines bei Offenbach sogar einen grösseren Gehalt an Kalksulfat als an Kalkcarbonat constatiren, strömt ja auch der Main der Haupsache nach durch ein Triasgebiet. Vergleicht man die Analyse eines aus dem Keuper kommenden Quellwassers mit der des Wassers vom rothen Main vor seiner Vereinigung mit dem weissen Main, so werden auch hier die Veränderungen sofort klar hervortreten.

Obwohl das Wasser des rothen Maines dem des weissen gegenüber etwas im Gehalte an Alkalien zurücktritt, so ist in Bezug auf andere Keuperwässer (Analysen von diesen sind bei den Wässern aus der Triasformation angegeben) doch eine grosse Zunahme an den Alkalien im rothen Maine zu verzeichnen, welche durch den aus dem Urgebirge kommenden, viel Wasser führenden Steinachzufluss bewirkt wird, von dessen Quellwasser bei den Wassern aus der Urgebirgsformation eine Analyse angeführt ist. Gyps, Kalkcarbonat und Magnesiacarbonat haben auch in dem rothen Main gegen das Wasser aus der Quelle sich bedeutend vermehrt. Was das Wasser der Urgebirgsformation erkennen lässt, ist der Gehalt an Kieselsäure, welcher bei dem Wasser des weissen Maines in grösserer Menge vorhanden ist. Wie die Analyse vom vereinigten Maine ersehen lässt, ist so ziemlich das Mittel des im rothen und weissen Maine nachgewiesenen Gehaltes an den mineralischen Bestandtheilen gefunden worden. Auch die Analyse des Mainwassers bei Offenbach zeigt, abgesehen von den Verhältnissen, unter denen

Die Wasser

In 1000 ccm sind enthalten	NaCl	KCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaSO_4$	$MgCO_3$
Weisser Main . . .	0,01170	—	0,0018	0,00460	0,0241	0,0189
Rother Main	0,0130	0,00377	—	0,00318	0,0384	0,0399
Vereinigter Main .	0,0106	0,00140	—	0,00480	0,0285	0,0281
Main bei Offenbach	0,00692	Spur	0,00387	Spuren	0,08296	0,04809

Dies entspricht

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 u. Al_2O_3
Weisser Main . . .	0,00704	0,00250	0,04005	0,0090	0,0015
Rother Main	0,00690	0,00410	0,06485	0,0190	0,0006
Vereinigter Main . .	0,00562	0,0034	0,04747	0,0134	0,0007
Main bei Offenbach .	0,00534	Spuren	0,07642	0,02665	0,00096

In 100 Theilen Rück-

	Na_2O Procent	K_2O Procent	CaO Procent	MgO Procent	Fe_2O_3 u. Al_2O_3 Procent
Weisser Main . . .	5,50	1,95	31,29	7,03	1,17
Rother Main	3,55	2,11	30,42	9,79	0,30
Vereinigter Main . .	3,62	2,19	35,62	8,64	0,45
Main bei Offenbach	2,27	Spuren	32,58	11,36	0,40

aus dem Main.

$MgCl_2$	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	SiO_2	N_2O_5	P_2O_5	$CaCO_3$	Summe	Trocken-rückstand
—	0,00150	0,0082	0,0018	—	0,05380	0,1264	0,1410
—	0,00060	0,0060	0,0012	Spuren	0,08760	0,19365	0,2145
—	0,00070	0,0069	0,0018	—	0,06380	0,14660	0,15987
0,00891	0,00096	0,0044	—	Spuren	0,07546	0,23137	nicht angegeben

in einem Liter:

SiO_2	Cl	SO_3	N_2O_5	CO_2	P_2O_5	Summe
0,0082	0,00710	0,0173	0,0018	0,03357	—	0,12806
0,0060	0,00887	0,0240	0,0012	0,05940	Spuren	0,19492
0,0069	0,0071	0,0190	0,0018	0,04897	—	0,15436
0,0044	0,01083	0,0516	—	0,05839	Spuren	0,23459

stand sind enthalten:

SiO_2	Cl	SO_3	N_2O_5	CO_2	P_2O_5	Summe
Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
6,40	5,54	13,51	1,40	26,22	—	100,01
3,09	4,57	12,37	0,61	30,61	Spuren	100,42
4,45	4,85	12,25	1,16	31,59	—	99,55
1,88	4,61	32,00	—	24,90	Spuren	100,00

das Wasser untersucht wurde, doch einen gewissen Zusammenhang mit der des Wassers vom vereinigtem Main bei Mainleus; es ist der Gehalt an kohlensaurem Kalk nur wenig mehr gestiegen, was allerdings bei dem Gehalte an Magnesiumcarbonat der entgegengesetzte Fall ist; diese Zunahme findet jedoch darin ihre Erklärung, dass die aus der fränkischen Schweiz aus Dolomitgesteinen kommenden Wasser, welche dem Maine zugeführt werden, eine ziemlich grosse Menge von kohlensaurer Magnesia mitbringen. Der Gehalt an Eisen- und Thonerde hat etwas zugenommen, während bei der Kieselsäure eine wenn auch nur geringe Abnahme nachweisbar ist.

IV. Die Wasser aus der postcarbonischen oder Dyasformation.

Dieselbe gliedert sich in folgende Abtheilungen[1]):

Zechstein,
Kupferschiefer,
Oberes Rothliegendes,
Mittleres Rothliegendes,
Uebergangskohlenschichten.

Von diesen Abtheilungen hat in dem Frankenwalde nur das Rothliegende eine grössere Ausbreitung gefunden, während der Zechstein und Kupferschiefer, obwohl noch ganz typisch entwickelt, doch nur in geringer Ausdehnung vorhanden sind, so dass es nicht möglich war, ein oder das andere Wasser aus dem Zechstein zur Analyse entnehmen zu können. Was die Ausdehnung des Rothliegenden betrifft, so ist schon in der allgemeinen Uebersicht über die geologischen Verhältnisse das Gebiet, welches das Rothliegende einnimmt, erwähnt worden.

In Bezug auf die Schichtenfolge der Gesteine im Rothliegenden ist zu erwähnen, dass eine solche für dieses Gebiet nicht existirt und auch keine zu geben ist, da es zumal in der Gegend, der das Wasser zur Analyse entnommen wurde, keinen einzigen, wenn auch nur kleinen Aufschluss gibt; nur am Rande des Rothliegenden gegen die Kulmformation, wo der Grösaubach das Rothliegende verlässt, ist ein kleiner Aufschluss zu finden; allein auch hier hat, wie im ganzen Gebiete, schon die Verwitterung stark um sich gegriffen.

---

[1]) v. Gümbel, Fichtelgebirge 1879. S. 114.

Hauptsächlich sind es intensiv rothgefärbte Conglomerate an Breccien erinnernd neben vorherrschenden Rollstücken von Quarzit und Grauwacke durch Porphyreinschlüsse charakterisirt; diese verlaufen meist in grobe rauhe Sandsteine. Eine andere Reihe von Schichten bilden rothe, grünfleckige Sandsteine und besonders bemerkenswerth sind die feinen rothen Sandsteine, welche sich als die hangenden Lagen des Rothliegenden erweisen. Auch Thonsteinbildung kommt in dem Rothliegenden vor und zwar ist die meist knollige Thonsteinmasse häufig mit grobkrystallinischem Kalkspath verwachsen, wodurch kalkige Thonsteine entstehen.

Die Analyse eines häufig vorkommenden thonigen Sandsteines wurde von mir ausgeführt und wurde dieser an der Grenze des Kulmgebietes und des Rothliegenden nordwestlich von Grösau entnommen. Leider war dieser Sandstein auch schon etwas verwittert. Er enthält folgende Bestandtheile:

		%
SiO_2	. . .	67,18
Fe_2O_3	. . .	3,61
FeO	. . .	1,01
Al_2O_3	. . .	10,56
CaO	. . . .	0,66
MgO	. . .	0,41
K_2O	. . .	2,12
Na_2O	. . .	4,05
P_2O_5	. . .	2,53
H_2O	. . .	7,07
	Summa:	99,20.

In Spuren vorhanden: Cu.

Der grosse Gehalt an Phosphorsäure beruht auf der Anwesenheit von ziemlich viel organischer Substanz in den Sandsteinen und durch den schon eingeleiteten Verwitterungsprocess. Das Material gibt auch bei der Verwitterung einen röthlich aussehenden ganz ausgezeichneten Boden, wodurch einerseits die üppige Vegetation, andrerseits die Wohlhabenheit der in dieser Gegend liegenden Ortschaften bedingt ist.

Im Nachstehenden sind die Resultate der Untersuchung zweier Wässer aus dem Gebiete des Rothliegenden angegeben. Die Wässer, die beide in der Nähe von Eila entnommen sind, waren nicht ganz

hell und wurde das Wasser erst vorher filtrirt. Herrn Lehrer Wendel von Pressig, welcher so freundlich war, mir die beiden Wässer zu besorgen, spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus. In einem Liter fand ich:

	Rothenbergbrunnen gr	Birkigquelle gr
$NaCl$	0,00877	0,00877
Na_2SO_4 . . .	0,0018	0,004030
K_2SO_4	0,00282	0,001937
K_2CO_3	—	0,00095
$CaSO_4$	0,0018	—
$CaCO_3$	0,0315	0,0085
$MgCO_3$	0,00254	0,00378
Fe_2O_3 / Al_2O_3 . . .	0,0008	0,00075
SiO_2	0,01183	0,01075
P_2O_5	Spuren	Spuren
N_2O_5	Spuren	Spuren
Summa:	0,06186	0,039467.
Sauerstoff zur Oxydation:	0,00012	Spuren.

Das Gewicht des Trockenrückstandes betrug bei 110 ⁰ getrocknet für das Wasser des Rothenbergbrunnens 0,067 gr, für das der Birkigquelle 0,04345 gr.

Die angeführten Analysen entsprechen in einem Liter:

	Rothenbergbrunnen gr	Birkigquelle gr
Na_2O	0,00544	0,0064
K_2O	0,00153	0,00170
CaO	0,01840	0,00475
MgO	0,00121	0,00180
Cl	0,00533	0,00533
SO_3	0,00312	0,00316
SiO_2	0,01183	0,01075
Fe_2O_3 etc. . .	0,0008	0,00075
N_2O_5 / P_2O_5 . . .	Spuren	Spuren
CO_2	0,01519	0,00602
Summa:	0,06285	0,04066.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Rothenbergbrunnen %	Birkigquelle %
Na_2O . . .	8,66	15,76
K_2O	2,43	4,18
CaO	29,29	11,70
MgO	1,92	4,43
Cl	8,48	13,13
SO_3	4,96	7,78
SiO_2 . . .	18,83	26,74
Fe_2O_3 . . .	1,27	1,84
N_2O_5 . .	Spuren	Spuren
P_2O_5 . .	Spuren	Spuren
CO_2	24,18	14,82
Summa:	100,02	100,38.

Obwohl die beiden Wässer aus einer und derselben Formation stammen und ihre Quellen gar nicht weit von einander entfernt sind, so fällt doch sofort der grosse Unterschied beider in Bezug auf den Kalkgehalt auf; denn bei dem Rothenbergbrunnen beträgt dieser beinahe viermal so viel als in der Birkigquelle, wie ja auch in Folge dessen der Trockenrückstand der letzteren bedeutend niedriger gefunden wurde. Dieser verhältnissmässig grosse Kalkgehalt des Rothenbergbrunnens kommt nun davon her, dass das Wasser desselben aus den schon oben erwähnten Thonsteinschichten, die mit grobkrystallinischem Kalkspath verwachsen sind, heraustritt, während die Birkigquelle den thonigen Sandsteinen, von denen die Analyse ausgeführt wurde, entquillt oder vielmehr sich aus dem Sickerwasser von diesen zusammensetzt. Die Phosphorsäure war schon in dem Verdampfungsrückstande von zwei Liter deutlich nachweisbar, was mit dem Phosphorsäuregehalt des oben angeführten Gesteinsmateriales, des Sandsteines, in Uebereinstimmung sich befindet.

V. Die Wässer der Trias.

A. Quellen der Buntsandsteingruppe.

Die beiden unteren Glieder der Trias, Buntsandstein und Muschelkalk, bilden im Kreise Oberfranken in schmalen Streifen die südöstlichsten Ausläufer des grossen Triasgebietes, welches in Thüringen seine Wurzel hat und namentlich in Unterfranken in so bedeutender Mächtigkeit auftritt; dagegen nimmt das dritte obere Glied der Trias, der Keuper, ein grosses Gebiet ein und ist in Oberfranken oberflächlich durch ein sich aufbauendes Höhenland, dem Juragebirge, in einen kleineren östlichen und einen grösseren westlichen Theil getrennt. Was die Gliederung der Buntsandsteinformation, sowie der Trias überhaupt betrifft, so ist für die oberfränkischen Verhältnisse eine solche nicht vorhanden und dürfte die für den Buntsandstein im mittleren und westlichen Thüringen von H. Credner[1]) und dann die für die Würzburger Gegend von v. Sandberger und v. Gümbel gegebene Uebersicht auch für die oberfränkischen Verhältnisse massgebend sein:

	Mittleres und westliches Thüringen	Würzburger Gegend
Oberer Buntsandstein.	Braune und grüne Mergel mit Bänken und Stöcken von Gyps.	Rother Schieferthon, Dolomit. Sandsteinschiefer und Letten. Rothe Schieferletten.
Mittlerer Buntsandstein.	Feinkörnige und grobe Sandsteine, wechsellagernd mit Thonen und Mergeln, dolomitisch oder mit Steinsalzpseudomorphosen. Feinkörnige graue Sandsteine, Thon- und Mergelgallenbänke.	Chirotherium-Sandstein. Feinkörniger, rother Sandstein (voltzia). Violetter Sandstein mit Dolomit und Carneol. Rother und bunter thoniger Sandstein.
Unterer Buntsandstein.	Bunte, sandige Mergel wechsellagernd mit schwachen Sandsteinlagen, oft mit Gypsstöcken und Lagern.	Rothe Schieferletten (Leberschiefer) mit Rotheisenerz- und Sandsteinbänken.

[1]) Credner, Geologie 1883. S. 544.

Die Buntsandsteinformation ist durch einen nicht geringen Wasserreichthum ausgezeichnet, da für die Meteorwässer in Folge der Porosität und Zerklüftung der Sandsteine viele Circulationswege vorhanden sind, durch welche das Wasser hindurchwandern kann; auf den in dieser Formation vorhandenen thonigen Bänken, die für Wasser undurchlässig sind, sammelt sich dasselbe an, um dann als Quelle an den Thaleinschnitten, die solche Thonschichten treffen, wieder zu Tage zu treten. Durch diesen Filtrationsprocess sind aber auch die Wasser des Hauptbuntsandsteins, der fast ausschliesslich aus mächtigen, theils grob- theils feinkörnigen, an Bindemitteln armen Sandsteinen besteht, sehr rein, wie auch die Analysen der Wasser aus der grossen und kleinen Wasserleitung der Stadt Kulmbach zeigen.

Was den Auslaugungsprocess, den die Meteorwässer beim Durchdringen der Sandsteine überhaupt veranlassen, betrifft, so ist selbstverständlich, dass damit nur die chemische und mechanische Zersetzung der erst erwähnten Bindemittel der Sandsteine gemeint sein kann. Die Quarzkörner werden nur ganz wenig durch die mechanische Thätigkeit des Wassers verändert, wie sie auch keiner Umwandlung fähig sind. Werden nun diese Bindemittel entfernt, so zerfallen die Sandsteine in Sand und dies tritt um so eher ein an solchen Stellen, wo die Wasser reichlicheren Zutritt haben. Die Formationen mit Sandsteinen entspringenden Quellen und deren Sickerwasser müssen demnach eine dem Bindemittel dieser Sandsteine ähnliche chemische Zusammensetzung enthalten, was auch durch die Analyse der Wasser bestätigt wird.

Analysen von Bindemitteln in Sandsteinen sind in ziemlicher Anzahl besonders von Bibra[1]) ausgeführt worden; nach diesen schwankt die Menge des Bindemittels zwischen 0,6 und 14,23 $^0/_0$.

Schmidt[2]) erwähnt, dass bunte Sandsteine von Kulmbach, in Wasser eingeweicht, bröcklich wurden und sich viel schwebende Theile herausschlämmten, welche aus einem an Eisenoxydhydrat sehr reichen Thon mit einem Gehalte an Gyps bestanden, welch' letzterer ein wesentlicher Bestandtheil des Bindemittels zu sein pflegt.

---

[1]) Bischoff, chem. Geologie. Bd. 3. 138.
Journal f. prakt. Chemie. XXV. 23.

[2]) Bischoff, chem. Geologie. Bd. 3. 140.

Es wird dadurch auch der Gehalt an Gyps, der in keinem der beiden Kulmbacher Wässer fehlt und sich auch in dem einen Kronacher findet, erklärt. Die Besorgung der Wässer aus den Leitungen der Stadt Kulmbach verdanke ich der Güte des Herrn Apothekers L. Jahn in Kulmbach, die aus den Leitungen der Stadt Kronach der Freundlichkeit des Herrn Apothekers Kömm aus Kronach; beiden Herren sei hier freundlichst für ihre Bemühungen gedankt.

Das Wasser der Leitungen der Stadt Kulmbach, in deren Umgebung der Buntsandstein in ziemlicher Mächtigkeit auftritt, ist vollkommen klar, geschmack- und geruchlos, ohne Einwirkung auf Reagenspapier und zeigt eine Temperatur von 11,25 ° C.

Das Wasser der grossen Leitung entspringt dem Hauptbuntsandstein, während die Quelle der kleinen Leitung schon näher dem oberen Buntsandstein liegen dürfte.

In 1000 ccm sind enthalten:

	Kleine Leitung gr	Grosse Leitung gr
NaCl . .	0,0100	0,0087
KCl . . .	0,0060	0,0039
$CaSO_4$ . .	0,01305	0,0057
$CaCO_3$ . .	0,0124	0,0130
$MgCO_3$.	0,01115	0,0073
SiO_2 . .	0,00775	0,0066
N_2O_5 . .	0,0204	0,0018
Summa:	0,08075	0,047.
Sauerstoff zur Oxydation:	0,00055	0,00023.

Oder:

Na_2O . .	0,0053	0,0046
K_2O . .	0,0038	0,0025
CaO . . .	0,01235	0,01005
MgO . .	0,00531	0,00350
Cl . . .	0,008875	0,0071
So_5 . . .	0,00768	0,00334
SiO_2 . .	0,00775	0,0066
N_2O_5 . .	0,0204	0,0018
CO_2 . . .	0,011296	0,00952
Summa:	0,082761	0,04901.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Kleine Leitung %	Grosse Leitung %
Na_2O .	6,39	9,38
K_2O . .	4,59	5,10
CaO . .	14,93	20,51
MgO . .	6,42	7,14
Cl . . .	10,73	14,49
SO_3 . .	9,28	6,81
SiO_2 . .	9,37	13,47
N_2O_5 . .	24,66	3,67
CO_2 . .	13,65	19,42
Summa:	100,02	99,99.

Verschieden von den Wassern des Hauptbuntsandsteines sind die, welche der oberen Buntsandsteinformation angehören. Dieselben sind vor Allem schon durch einen viel höheren Gehalt an Kalk charakterisirt, der davon herrührt, dass dieser obere Buntsandstein das aus dem darüber liegenden Muschelkalk kommende Wasser aufnimmt, wie auch ausserdem noch die oberste Schicht des oberen Buntsandsteines der Röth selbst in Folge des ihn bildenden Gesteinsmateriales geeignet ist, das Wasser an mineralischen Bestandtheilen anzureichern. Obwohl die Wasser, deren Zusammensetzung nachstehende Analysen geben, noch ausgezeichnet gut brauchbar sind, so ist der Unterschied zwischen diesen und denen des Hauptbuntsandsteines ein ziemlich grosser, indem schon der Trockenrückstand dieser um das 4—5fache die ersteren übertrifft.

Zur Untersuchung dieser der oberen Buntsandsteinformation angehörenden Wasser wählte ich die aus den Wasserleitungen der Stadt Kronach. Die Quelle der einen Leitung, welche den Kirchenplatzbrunnen speist, liegt $^3/_4$ Stunden von Kronach entfernt auf dem Berge bei Ziegelerden, während die andere, die Quelle für den Marktplatzbrunnen, hinter der Veste Rosenberg liegt. Der Buntsandstein lagert sich bei Kronach an den Muschelkalk an und zieht sich nordwestlich hin bis über Burggrub, dort an den Zechstein anstossend.

Das Wasser der Leitungen ist gleichfalls vollkommen hell, geruch- und farblos und zeigten beide Wässer eine Temperatur von $12\,^1/_2\,^0$ C.

In 1000 ccm sind enthalten:

	Kirchenplatzbrunnen	Marktplatzbrunnen
	gr	gr
NaCl	0,01411	0,0117
KCl	0,0075	—
K_2SO_4	—	0,002808
Na_2SO_4 . . .	—	0,00611
K_2CO_3	—	0,007263
$CaSO_4$	0,01494	—
$CaON_2O_5$ . . .	—	0,0437
$CaCO_3$	0,156	0,0915
$MgCO_3$	0,0978	0,0445
Fe_2O_3 Al_2O_3 . . .	Spuren	0,00325
SiO_2	0,004	0,00925
N_2O_5	0,00624	0,000
Summa:	0,30059	0,220081.

Organische Substanz ist nur in Spuren vorhanden.

Die angeführte Analyse entspricht in einem Liter:

	Kirchenplatzbrunnen	Marktplatzbrunnen
	gr	gr
Na_2O	0,00748	0,00890
K_2O	0,00474	0,00644
CaO	0,0935	0,06615
MgO	0,0466	0,0212
Fe_2O_3 Al_2O_3 . . .	Spuren	0,00325
SiO_2	0,004	0,00925
Cl	0,0121	0,0071
SO_3	0,00879	0,00473
N_2O_5	0,00624	0,0288
CO_2 geb. . .	0,11984	0,06587
Summa:	0,30329	0,22169.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Kirchenplatzbrunnen	Marktplatzbrunnen
	%	%
Na_2O . .	2,08	4,04
K_2O . . .	1,57	2,90
CaO . . .	31,06	30,07
MgO . .	15,48	9,60
Fe_2O_3 / Al_2O_3	Spuren	1,50
SiO_2 . .	1,32	4,20
Cl . . .	4,02	3,22
SO_3 . .	2,58	2,15
N_2O_5 . .	2,07	13,09
CO_2 . . .	39,80	29,94
Summa:	99,98	100,71.

Gemeinsam ist den Wässern des eigentlichen Hauptbuntsandsteines der hohe Gehalt an Kieselsäure, während die Wasser, welche den oberen Abtheilungen angehören, zum Theil daran ärmer sind. Dies erklärt sich dadurch, dass die durch die freie Kohlensäure, welche als solche bei den Quellen der Buntsandsteinformation in grosser Menge vorhanden ist, in Lösung gehaltene Kieselsäure wird bei Hinzutritt von kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Eisen, das natürlich ebenfalls als Carbonat vorhanden ist, ausgeschieden, wesshalb die an Kalkcarbonat etc. reicheren Wasser des oberen Buntsandsteines ärmer an Kieselsäure sind. Der Gehalt an Salpetersäure, der auch bei den Wässern der nächstfolgenden Glieder der Trias nicht fehlt, erklärt das Vorkommen von Kalisalpeter in Tuffen, welche von Quellen, die an der Grenze von Wellenkalk und Röth entspringen, abgesetzt werden. So fand Nies[1]) beim Auslaugen eines derartigen Tuffes von Homburg 87,2 % Kalisalpeter neben 2,59 % Bittersalz und 5,14 % Gyps.

---

[1]) Der Kalktuff von Homburg a/M. und sein Salpetergehalt; Mittheilungen aus dem Laborat. von Professor Dr. A. Hilger. Würzburg 1869.

B. Die Quellen des Muschelkalkes.

Unmittelbar auf die oberste Schicht des Buntsandsteins, den Röth, folgt als nächst höheres Glied der Trias der Muschelkalk, der theils nach paläontologischen theils nach geologischen Gesichtspunkten in drei Schichtengruppen gegliedert wird:

A. Unterer Muschelkalk;

aus Wellendolomit, Wellenkalk, Bänken körnigen Kalksteines, dickblätterigen Dolomiten, Mergelschiefern, eingelagerten Terebratel- und Encrinitenkalken und Schaumkalken, selten aus Sandstein bestehend.

B. Mittlerer Muschelkalk;

Anhydritgruppen, wesentlich aus Dolomiten, zum Theil mit Hornsteinknollen, Kalksteinen, Mergeln, Anhydrit, Gyps und Steinsalz bestehend.

C. Oberer Muschelkalk;

Hauptmuschelkalk aus glatt- und dickschichtigem Kalkstein mit thonigen Zwischenlagern, sowie aus dünnen Kalkplatten bestehend, zwischen welche Thon und Mergel eingeschaltet sind, am reichsten an organischen Resten.

In Oberfranken ist der Muschelkalk, wenn auch nicht gerade mächtig, so doch in grösserer Ausdehnung entwickelt; derselbe zieht sich den Buntsandstein begleitend, südlich von Weidenberg anfangend, nach Nordwesten bis oberhalb Kronach hin, wo er nördlich von Friesen sich unmittelbar an den Kulm des Frankenwaldes anlagert. Besonders entwickelt ist der obere oder Hauptmuschelkalk, welchem auch die beiden Wässer, deren Analyse von Dr. E. Spiess[1]) ausgeführt wurde, entnommen sind.

Von den beiden Wässern, deren Quellen im Nordosten von Bayreuth liegen, versorgt das eine, das der Rodersberger Leitung, einen Brunnen in der Stadt Bayreuth, das andere, aus der Allersdorfer Leitung, einen in der Vorstadt St. Georgen.

---

[1]) Archiv f. Pharmacie. III. R. Bd. 3. S. 385 ff.

In 1000 ccm sind folgende Bestandtheile enthalten:

	Rodersberger Leitung gr	Allersdorfer Leitung gr
NaCl	0,00016	0,0024
Na_2SO_4 . . .	0,00151	0,0476
K_2SO_4 . . .	0,00203	0,0240
$CaCO_3$	0,225	0,1960
$CaSO_4$	0,1990	0,3828
$MgCO_3$ . . .	0,0424	0,0712
N_2O_5	0,0059	0,0009
NH_3	0,0011	0,0003
Summa:	0,4751	0,7252.
Organische Substanz:	0,0061	0,0075.

Dies entspricht im Liter:

	Rodersberger Leitung gr	Allersdorfer Leitung gr
Na_2O	0,0015	0,02200
K_2O	0,0011	0,01300
CaO	0,2084	0,26760
MgO	0,0202	0,0357
Cl	0,0010	0,00150
SO_3	0,1188	0,2630
N_2O_5	0,0039	0,0009
CO_2 geb. . . .	0,1210	0.1258
NH_3	0,0011	0,0003
Summa:	0,4760	0,7298.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	Rodersberger Leitung %	Allersdorfer Leitung %
Na_2O . .	0,31	3,01
K_2O . . .	0,23	1,78
CaO . . .	43,85	36,70
MgO . .	4,25	4,89
Cl . . .	0,21	0,20
SO_3 . . .	25,01	36,07
N_2O_5 . .	0,82	0,12
CO_2 geb.	25,47	17,25
NH_3 . .	0,23	0,04
Summa:	100,38	100,06.

Die Wasser des Muschelkalkes zeichnen sich durch einen grossen Gehalt an Kalk aus und gehören somit zu den harten Wässern. Auffallend ist der hohe Gehalt dieser beiden Wässer an Schwefelsäure, welcher sich nicht anders erklären lässt, als dass in den thonigen Schichten oder eingeschalteten Mergeln Schwefelkies enthalten sein muss. Dadurch, dass dieser oxydirt wird, entsteht Schwefelsäure und Ferrosulfat, von denen die erstere den kohlensauren Kalk in Gyps und Kohlensäure zersetzt, während das Ferrosulfat sich mit dem kohlensauren Kalk zu Ferrocarbonat und Gyps umwandelt. Dass in den mergeligen Schichten resp. Zwischenlagen im oberen Muschelkalke solche Schwefelkiese vorhanden sind, gibt v. Bibra[1]) an, der diese Schichten analysirte und wovon die Resultate im Nachstehenden aufgeführt sind:

Mergelige Schicht mit hier und da eingesprengtem Schwefelkies

spec. Gewicht 2,695

	%
SiO_2	5,8
$CaCO_3$	41,1
$MgCO_3$	44,8
Al_2O_3	3,7
FeO	1,3
H_2O	2,4
H_2SO_4, Na_2O Cl Verlust .	0,9
Summa:	100,00.

Von weiteren Analysen von Gesteinen der Muschelkalkformation dürfte noch die der Schichten des Ceratites nodosus des oberen Theiles des oberen Muschelkalkes, welche Analyse von A. Hilger ausgeführt wurde, erwähnt werden; ist ja diese Schicht des Muschelkalkes allenthalben entwickelt. Die Analyse gibt folgende Resultate:

In 100 Theilen:

In HCl Lösliches . . .	96,97 %
„ HCl Unlösliches . .	3,023 %.

---

[1]) v. Bibra. Erdmann, Journal f. prakt. Chemie. XXVI. S. 14.

	Lösliches %		Unlösliches %
SiO_2 . . .	0,319	SiO_2 . . .	2,669
Al_2O_3 . .	0,257	Al_2O_3 . .	0,062
Fe_2O_3 . .	0,673	Fe_2O_3 . .	0,077
CaO . . .	51,272	CaO . . .	0,007
MgO . .	0,928	—	—
K_2O . . .	0,258	K_2O . . .	0,143
Na_2O . . .	0,353	Na_2O . . .	0,181
P_2O_5 . . .	1,150	—	—
Cl	0,113	—	—
CO_2	41,39	—	—
H_2O . . .	1,410	—	—

C. Die Quellen des Keupers.

Der Keuper, die abschliessende Gruppe der Trias, zeichnet sich durch einen grossen Wasserreichthum aus und ist auch in allen seinen Stufen im oberfränkischen Gebiete ausserordentlich reich ausgebildet.

Die Schichtenfolge für dieses Gebiet ist nach v. Gümbel[1]) folgende:

(Von oben nach unten.)

I. Rhätische Schichten:

1. Graugrüner Lettenschiefer, Pflanzenreste führend (1—5 m).
2. Gelblichweisser Pflanzensandstein (Bausandstein von Bayreuth) mit reichlichen rhätischen Pflanzen (10—15 m).

II. Bunter Keuper:

3. Zanclodonschichten, feuerrother Lettenschiefer mit weissen Sandsteinlagen und Zanclodonknochen.
4. Belodonschichten, bunte Lettenschiefer mit Sandsteinbänken,
   a) Burgsandstein und Stubensandstein,
   b) dolomitische und quarzreiche Gesteine.
5. Semionotenschichten, weissliche Sandsteinbänke, Stubensandstein, Plattensandstein.
6. Lehrbergschichten mit Turritella Bergeri; Sandsteinlagen und bunte Lettenschiefer stellenweise mit Gypseinlagerungen.

---

[1]) v. Gümbel, Grundzüge d. Geologie (Geologie von Bayern) S. 705 ff.

7. Schilfsandsteinschichten, grünlich graue, röthlich gefleckte pflanzenreiche Sandsteine und bunte Lettenschiefer.
8. Gypskeuperschichten, vorherrschend grüngraue Lettenschiefer und Mergel mit Gypseinlagerungen.

III. Lettenkeuper Lettenkohlenschichten:

9. Flammen- und Grenzdolomit.
10. Obere Cardinienschichten.
11. Lettenkohlensandsteinschichten.
12. Untere Cardinienschichten.
Oberster Muschelkalk.

Ueber die chemische Zusammensetzung von Keuperschichten liegt eine Reihe von v. Bibra[1]) ausgeführter Analysen vor, von denen die wichtigsten im Folgenden angegeben sind:

Bunter Mergel von Grettstadt (Graugrüne Varietät)	%	Der Gyps zwischen diesem Mergel bei Sulzheim	%
SiO_2 . . .	32,5	CaO . . .	31,657
$CaCO_3$ . .	26,5	SO_3 . . .	45,164
$MgCO_3$ . .	13,8	Al_2O_3 Fe_2O_3 }	1,400
Al_2O_3 . .	9,9	H_2O . .	20,200
Fe_2O_3 . .	11,7	Na_2O u. Verlust }	1,379
H_2O . . .	5,3	SiO_2 . . .	0,200
Cl u. Verlust	0,3	—	—
Summa:	100,00		100,00.

Rother Mergel von Traustadt	%	Schilfsandstein von Zeil	%
SiO_2 . . .	44,1	SiO_2 . . .	75,4
$CaCO_3$ . .	12,3	CaO . . .	2,8
$MgCO_3$ . .	11,3	MgO . . .	1,4
Al_2O_3 . .	15,0	Al_2O_3 . .	11,7
Fe_2O_3 . .	11,2	Fe_2O_3 . .	3,0
H_2O . . .	5,1	H_2O . . .	3,5
Cl u. Verlust	1,0	Cl u. Verlust	2,2
Summa:	100,00		100,00.

[1]) v. Bibra. Erdmann, Journal f. prakt. Chemie. XIX Bd. S. 21 ff u. 80 ff.

	Semionotussandstein von Zabelstein %
SiO_2 . . .	92,2
CaO . . .	0,7
MgO . . .	1,1
Al_2O_3 . .	4,0
Fe_2O_3 . .	1,0
H_2O . . .	0,5
Verlust . .	0,5
Summa:	100,00

	Stubensandstein von Bamberg %
SiO^2 . . .	91,4
CaO . . .	1,7
MgO . . .	0,4
Al_2O_3 . .	2,6
Fe_2O_3 . .	1,6
H_2O . . .	1,9
Cl u. Verlust	0,4
	100,00.

Stubensandstein von Erlangen.

Die Analyse dieses wurde von Herrn Professor Dr. Hilger[1]) ausgeführt.

	In HCl unlöslich %	In HCl löslich %
SiO_2 . . .	91,86	1,2
Fe_2O_3 . .	—	0,12
CaO . . .	0,33	0,28
Al_2O_3 . .	3,62	0,28
K_2O . . .	1,06	1,21
Na_2O . .	0,31	0,10
H_2SO_4 . .	—	0,48
H_3PO_4 . .	—	0,18
H_2O . . .	—	0,50
Summa:	97,18	3,35.

Wie die Resultate der Analysen des Semionotus- und der beiden Stubensandsteine zeigen, muss das aus diesen kommende Wasser fast chemisch rein sein und sich ganz den Wassern der Urgebirgsformation und der Buntsandsteingruppe analog verhalten. Ebenso wird auch das den oberen Schichten des Keupers, den rhätischen Schichten entspringende Wasser, die wesentlich aus Sandsteinen bestehen, ein sehr gutes und für alle Zwecke brauchbares sein; fehlt ja in den oberen Schichten, wie das Profil zeigt, der

[1]) A. Hilger, Verwitterungsvorgänge. Landwirthschaftl. Jahrbücher. 8. Bd. 1879.

Gyps und Kalk fast vollständig. Dies ist auch bei den Wassern, die diesen Keuperschichten entspringen, der Fall, wie nachstehende Analysen solcher Keuperwasser zeigen. Dieselben sind sämmtlich, auch die noch weiter angeführten, Leitungswasser für Brunnen der Stadt Bayreuth, welche auf dem grossen Keuperzuge der sich längs des Maines von SO nach NW bis nach Lichtenfels hinzieht, liegt, und sind von E. Spiess[1]) analysirt worden.

Das Wasser der Saaser Leitung, welche mehrere Brunnen speist, entspringt den oberen Keuperschichten, dem Rhät, und enthält in 1000 ccm folgende Bestandtheile:

	gr			gr
$NaCl$ . . .	0,00330	oder:	Na_2O . .	0,0018
KCl	0,00126		K_2O . . .	0,0008
$CaCl_2$ . . .	0,00140		CaO . . .	0,0214
$CaON_2O_5$ . .	0,0179		MgO . .	0,0068
NH_4NO_3 . .	Spur		Cl . . .	0,0035
$CaSO_4$ . . .	0,00527		SO_3 . . .	0,0031
$CaCO_3$ . . .	0,0220		N_2O_5 . .	0,0118
$MgCO_3$ . . .	0,01043		CO_2 geb. .	0,01740
—	—		NH_3 . .	0,0002
Summa:	0,06543			0,06680.

Dies entspricht in 100 Theilen Rückstand:

	%
Na_2O . . .	2,70
K_2O . . .	1,20
CaO . . .	32,08
MgO . . .	10,19
Cl	5,23
SO_3 . . .	4,64
N_2O_5 . . .	17,69
CO_2 . .	26,08
NH_3 . . .	0,30
Summa:	100,11.

Der Trockenrückstand beträgt für einen Liter 0,077; der Gehalt an organischen Stoffen 0,003 gr im Liter.

---

[1]) Archiv f. Pharmac. 3. R. 3. Bd. S. 385 ff.

Wesentlich schon durch den Trockenrückstand verschieden ist das ausgezeichnete Wasser aus der Osterbrunnenquelle bei Seibothenreuth, aus den im mittleren Keuperstockwerke befindlichen Sandsteinen entspringend.

In einem Liter sind enthalten:

	gr			gr
KLCl	0,0042	oder:	Na_2O . . .	—
K_2SO_4 . . .	0,0094		K_2O . . .	0,0077
$CaSO_4$ . . .	0,0008		CaO . . .	0,0091
$CaCO_3$ . . .	0,0157		MgO . . .	0,0032
$MgCO_3$ . . .	0,0067		Cl	0,0020
N_2O_5	Spur		SO_3 . . .	0,0048
—	—		N_2O_5 . . .	Spuren
—	—		CO_2 . . .	0,0105
Summa:	0,0368			0,0373.

Dies entspricht in 100 Theilen Rückstand:

	%
K_2O . . .	20,70
CaO . . .	24,46
MgO . . .	8,60
Cl	5,37
SO_3 . . .	12,90
N_2O_5 . . .	Spur
CO_2 . . .	28,22
Summa:	100,25.

Der Trockenrückstand beträgt 0,0469 gr; organische Stoffe sind 0,0027 gr im Liter enthalten.

Sehr überraschend ist das gänzliche Fehlen von Natron in diesem Wasser und der grosse Kaligehalt, der in 100 Theilen des Rückstandes über 20 Theile beträgt; es dürfte diese eigenthümliche Erscheinung mit der Ankose Gümbel's in der Etage des Stubensandsteins in Beziehung stehen; der Name Ankose, worunter man solche Sandsteine versteht, welche neben den Quarzkörnern noch Feldspathkörner enthalten, ist schon von de Bonnard 1825 gebraucht worden. Möglicherweise sind diese Sandsteine bei Seybothenreuth durch Umwandlung von Feldspäthen glimmerhaltig und erklärt sich

daher der grosse Kaligehalt, zumal nach Analysen von Bischoff[1]) in den aus Feldspäthen entstandenen Glimmern ein wesentlich hoher Kaligehalt in den meisten Fällen vorherrschend ist.

Was den hohen Salpetersäuregehalt des aus dem oberen Keuper, dem Rhät kommenden Wassers betrifft, so gibt E. Spiess[2]) selbst an, dass dieser grosse Gehalt auffallen müsste; derselbe wurde jedoch von ihm bei späteren Untersuchungen dieses Wassers nicht mehr beobachtet.

Einen auffallend grossen Unterschied zeigt das aus dem bunten Gypskeupermergel (Nr. 8 im Profil) kommende Wasser, welches mit Salzen förmlich überladen und ungeniessbar ist; bietet ja doch dieser Mergel und die zwischen diesem liegenden Bänke von Gyps dem Wasser reichliche lösliche Mineralbestandtheile dar; leider sind in der Analyse eines solchen Wassers, welches südöstlich von Bayreuth bei Stockau entspringt, die Alkalien nicht bestimmt.

In einem Liter sind enthalten:

	gr			gr
Cl . . .	0,0025	oder:	Ca . .	0,4152
SO_3 . .	0,5934		Mg . .	0,0690

Organische Stoffe: 0,0054 gr.

Der Trockenrückstand beträgt für einen Liter 1,490 gr.

Das Wasser der Fuchssteiner Leitung, eines den Lehrberger Schichten (Profil Nr. 6) entspringenden Wassers enthält in einem Liter:

	gr			gr
NaCl . . .	0,0022	oder:	Na_2O . . .	0,0012
KCl	0,00079		K_2O . . .	0,0005
$CaCl_2$ . . .	0,00233		CaO . . .	0,0276
$CaSO_4$ . . .	0,0263		MgO . . .	0,0097
$CaCO_3$ . . .	0,0280		Cl	0,0032
$MgCO_3$ . . .	0,0203		SO_3 . . .	0,0155
N_2O_5 . . .	0,0005		N_2O_5 . .	0,0005
—	—		CO_2 geb. .	0,0230
Summa:	0,08032			0,0812.

[1]) Bischoff, chemische Geologie. II. Bd. 737.

[2]) Archiv f. Pharmacie. 3. R. 3. Bd. S. 385 ff.

Dies entspricht in 100 Theilen Rückstand:

	%
Na_2O . . .	1,47
K_2O . . .	0,61
CaO . . .	34,03
MgO . . .	11,96
Cl	3,94
SO_3 . . .	19,01
N_2O_5 . . .	0,61
CO_2 geb. .	28,36
Summa:	99,98.

Uebersieht man die auf der beiliegenden Tabelle zusammengestellten Resultate der Triaswasser, so sind in Bezug auf Reinheit die Wasser aus den Sandsteinen des mittleren Keuper, der aus dem Hauptbuntsandstein und endlich die aus dem oberen Keuperstockwerke kommenden Wässer obenan zu stellen. Auf diese folgen die den Lehrberger Schichten entspringenden Wässer, die gleichfalls noch für alle Zwecke verwendbaren Wässer des oberen Muschelkalkes und endlich die gänzlich unbrauchbaren aus den Gypskeuperschichten stammenden Wässer, die leider an manchen Orten, wo kein anderes Wasser zu haben ist, noch als Hauptwasserversorger dienen müssen.

D. Die Quellen aus dem Jura.

An den Rhät, die oberste Stufe des Keupers, schliesst sich der Jura an, dessen mächtige Schichtenreihe in drei Hauptabtheilungen getrennt ist:

I. in eine untere, den Lias oder schwarzen Jura,
II. in eine mittlere, den Dogger oder braunen Jura,
III. in eine obere, den Malm oder weissen Jura.

Von dem mittleren Jura, aus dem ein Wasser zur Analyse entnommen wurde, dürfte ein Profil durch die Doggerschichten [1], wie sie sich in Schwaben und auch in dem oberfränkischen Gebiete verbreitet finden, angeführt werden, um so mehr, als auch darin

[1]) v. Gümbel, Grundzüge der Geologie. S. 775.

Zusammenstellung der

1000 ccm Wasser enthalten		NaCl	KCl	K_2CO_3	Na_2SO_4	K_2SO_4	$CaCl_2$
Kulmbach, grosse Leitung . . .	Keuper. Muschel-Bunt-sandstein Kalk.	0,00870	0,0039	—	—	—	—
Kulmbach, kleine Leitung . . .		0,01000	0,0060	—	—	—	—
Kronach, Marktplatzbrunnen . .		0,011700	—	0,007263	0,00611	0,002808	—
Kronach, Kirchenplatzbrunnen . .		0,01411	—	0,007560	—	—	—
Rodersberger Leitung		0,00016	—	—	0,00151	0,00203	—
Allersdorfer Leitung		0,00240	—	—	0,04760	0,02400	-
Saaser Leitnng aus Rhaet. . . .		0,03300	0,00126	—	—	—	0,00140
Osterbrunner Leitung, Semionotensandstein		—	0,00420	—	—	—	0,00223
Fuchssteiner Leitung, Lehrberger Schichten . . .		0,00220	0,00079	—	—	0,00940	—

Dies entspricht

		Na_2O	K_2O	CaO	MgO
Knlmbach, grosse Leitung . . .	Keuper. Muschel-Bunt-sandstein. Kalk.	0,00460	0,00250	0,01005	0,00350
Kulmbach, kleine Leitung . . .		0,00530	0,00380	0,01235	0,00531
Kronach, Marktplatzbrunnen . .		0,00890	0,00644	0,06615	0,02120
Kronach, Kirchenplatzbrnnnen . .		0,00748	0,00474	0,09350	0,0466
Rodersberger Leitung		0,00150	0,0011	0,2084	0,0202
Allersdorfer Leitung		0,0220	0,0130	0,2676	0,0357
Saaser Leitung aus Rhaet. . . .		0,0018	0,0008	0,0214	0,0068
Osterbrunner Leitung, Semionotensandstein		—	0,0077	0,0091	0,0032
Fuchssteiner Leitung, Lehrberger Schichten . . .		0,0012	0,0005	0,0276	0,0097
Stockaner Wasser aus Gypskeuper		nicht bestimmt		0,4152	0,0690

In 100 Theilen Rück-

		Na_2O Procent	K_2O Procent	CaO Procent	MgO Procent
Kulmbach, grosse Leitung . . .	Keuper. Muschel-Bunt-sandstein. Kalk.	9,38	5,10	20,51	7,14
Kulmbach, kleine Leitnng . . .		6,39	4,59	14,93	6,42
Kronach, Marktplatzbrnnnen . .		4,04	2,90	30,07	9,60
Kronach, Kirchenplatzbrunnen .		2,08	1,57	31,06	15,48
Rodersberger Leitung		0,31	0,23	43,85	4,25
Allersdorfer Leitung		3,01	1,78	36,70	4,89
Saaser Leitnng aus Rhaet. . . .		2,70	1,20	32,08	10,19
Osterbrunner Leitung, Semionotensandstein		—	20,70	24,46	8,60
Fnchssteiner Leitung aus Keuper		1,47	0,61	34,03	11,96

Wasser aus der Trias.

$CaSO_4$	$CaCO_3$	$CaON_2O_5$	NH_4NO_3	$MgCO_3$	Fe_2O_3 und Al_2O_3	N_2O_5	NH_3	SiO_2	Summe	Trockenrückstand
0,0057	0,0130	—	—	0,0073	—	0,00180	—	0,0066	0,0470	0,0650
0,01305	0,0124	—	—	0,01115	—	0,0204	—	0,00775	0,08075	0,0863
—	0,09150	0,0437	—	0,0445	0,00325	—	—	0,00925	0,220081	0,2380
0,01494	0,15600	—	—	0,09780	Spuren	0,00624	—	0,0040	0,30059	0,3540
0,19900	0,22500	—	—	0,0424	nicht bestimmt	0,00390	0,00110	nicht bestimmt	0,47510	0,5190
0,38280	0,19600	—	—	0,07120		0,0009	0,0003		0,7252	0,7450
0,00527	0,0220	0,0179	Spur	0,0143		—	—		0,06543	0,0770
0,00080	0,01570	—	—	0,0067		Spur	—		0,03680	0,0469
0,02630	0,02800	—	—	0,02030		0,0005	—		0,08032	0,1020

im Liter:

Cl	SO_3	N_2O_5	CO_2	NH_3	Fe_2O_3	SiO_2	Summe
0,00710	0,00334	0,00180	0,00952	—	—	0,00660	0,04901
0,008875	0,00768	0,02040	0,011296	—	—	0,00775	0,08276
0,00710	0,00473	0,02880	0,06587	—	0,00325	0,00925	0,22169
0,01210	0,00879	0,00624	0,11984	—	Spuren	0,00400	0,30329
0,0010	0,1188	0,0039	0,1210	0,0011	nicht bestimmt		0,4760
0,0015	0,2630	0,0009	0,1258	0,0003			0,7298
0,0035	0,0031	0,0118	0,0174	0,0002			0,0668
0,0020	0,0048	Spur	0,0105	—			0,0371
0,0032	0,0155	0,0005	0,0230	—			0,0812
0,0025	0,5934	nicht bestimmt					Trockenrückst. = 1,4900

stand sind enthalten:

Cl	SO_3	N_2O_5	CO_2	NH_3	Fe_2O_3	SiO_2	Summe
Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
14,49	6,81	3,67	19,42	—	—	13,47	99,99
10,73	9,28	24,66	13,65	—	—	9,37	100,02
3,22	2,15	13,09	29,94	—	1,50	4,20	100,71
4,02	2,58	2,07	39,80	—	Spuren	1,32	99,98
0,21	25,01	0,82	25,47	0,23	nicht bestimmt		100,38
0,20	36,07	0,12	17,25	0,04			100,06
5,23	4,64	17,69	26,08	0,30			100,11
5,37	12,90	Spur	28,22	—			100,25
3,94	49,01	0,61	28,36	—			99,98

die Stellen bezeichnet sind, an denen Wasserhorizonte sich finden, welche in der Landschaft dadurch sich besonders bemerkbar machen, dass zahlreiche Quellen auf denselben zu Tage treten.

Die Reihenfolge ist:

Oberer Lias (Posidonomienschiefer und Inuensismergel),

Unterer Dogger mit Opalinusthon — unterer Wasserhorizont — Eisensandstein und Giganteusthone,

Mittlerer Dogger mit Schwefelkiesschichten, Dentalienthon, Macrocephalenoolithe,

Oberer Dogger mit Ornatenthon mit verschiedenen Ammoniten — oberer Wasserhorizont —,

Weisser Jura.

Das Wasser aus diesem braunen Jura entspringt dem unteren Wasserhorizonte südwestlich von Bayreuth bei Haardt und findet als Brunnenwasser der Stadt Bayreuth Verwendung. Das Wasser zeichnet sich durch grosse Reinheit aus und steht den Wässern des Buntsandsteins und mittleren Keupers darin fast nicht nach:

Nach E. Spiess enthält ein Liter:

	gr			gr
NaCl . . .	0,0121	oder:	Na_2O . .	0,0064
K_2SO_4 . . .	0,0074		K_2O . . .	0,0057
K_2CO_3 . . .	0,0024		CaO . . .	0,0062
CaO, N_2O_5 .	0,0104		MgO . .	0,0043
$CaCO_3$ . . .	0,0048		Cl . . .	0,0072
$MgCO_3$ . .	0,0090		SO_3 . . .	0,0038
NH_3	0,0002		N_2O_5 . .	0,0069
—	—		CO_2 . . .	0,0078
—	—		NH_3 . . .	0,0002
Summa:	0,0463			0,04850.

Der Trockenrückstand beträgt für einen Liter des Wassers 0,071; an organischer Substanz enthält das Wasser in einem Liter 0,009 gr.

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten:

	%
Na_2O . . .	13,22
K_2O . . .	11,80
CaO . . .	12,80
MgO . . .	8,88
Cl	14,87
SO_3 . . .	6,85
N_2O_5 . . .	14,25
CO_2 . .	16,11
NH_3 . . .	0,04
Summa:	98,82.

Die obere Abtheilung des Jura, der weisse Jura, hat im südlichen Oberfranken seine hauptsächlichste Verbreitung und eine Gesteinsart, die in diesem sogenannten Frankenjura mächtig entwickelt ist, ist der Dolomit, dessen pittoreske Felsformen ihn durch sein ganzes Verbreitungsgebiet auszeichnen.

Die Wasserverhältnisse sind in den Gegenden des weissen Jura nicht gerade günstig; die starke Zerklüftung der Kalkfelsen bewirkt, dass die atmosphärischen Niederschläge rasch in die Tiefe versickern, was an vielen Orten grosse Wasserarmuth zur Folge hat. Die Quellen, die von dem auf den thonigen Zwischenlagen sich sammelnden Niederschlagswasser ihre Nahrung beziehen, sind im Ganzen spärlich vorhanden und entweder nur sporadisch fliessende oder auch vielfach solche, welche an vereinzelten Thalstellen hervorbrechen und dann durch ihren erstaunlichen Wasserreichthum sich auszeichnen. So liegen auch die Verhältnisse in dem Theil des Frankenjura, welcher als fränkische Schweiz bezeichnet wird; so quellenreich hier die Thäler sind, so wasserarm und steril sind die Plateaus. Aus diesem Gebiete wurde von Professor v. Gorup eine Reihe von Quellwässern untersucht und von ihm festgestellt, dass die Quellenrückstände der Wässer aus Gesteinsarten, welche ihrer Hauptmasse nach aus einem und demselben Mineral bestehen, auch quantitativ die nämliche Zusammensetzung haben, wie die Gesteinsarten selbst.

Was die Bestandtheile dieser Quellen aus dem Dolomit, sowie einer aus dem braunen Jura und einer an der Grenze des weissen Juras und des Dolomites liegenden betrifft, so sind Kieselerde,

kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia die einzigen Bestandtheile, die in nicht zu grossen Mengen Wassers quantitativ bestimmt werden können. Schwefelsäure ist in den Rückständen nicht nachweisbar, Chlor nur spurenweise, Alkalien und Eisen sind in sehr geringer Menge zugegen. Alle Quellen enthalten etwas organische bituminöse Substanz, die meisten aber so wenig, dass die Abdampfungsrückstände schneeweiss erscheinen und sich beim Glühen nur sehr unbedeutend und vorübergehend schwärzen.

Die nachstehenden Analysen auf der nächsten Seite sind, wie schon erwähnt, von v. Gorup[1]) ausgeführt und die Bestandtheile auf 1000 ccm berechnet; gleichzeitig ist auch das Verhältniss des Calcium- und Magnesiumcarbonates in 100 Theilen beider Carbonate in der unteren Columne dazugesetzt, wie es dem in den Quellen enthaltenen Rückstande an Kalk- und Magnesiumcarbonat entspricht.

Das procentische Verhältniss des Calcium- und Magnesiumcarbonates in zwei von v. Gorup[2]) analysirten Dolomiten der fränkischen Schweiz ist:

	I.	II.
$CaCO_3$ . . .	57,32%	57,21%
$MgCO_3$ . . .	42,68 „	42,79 „

Es ist nun durch die Analyse in interessanter Weise bewiesen, dass die Quellen von Streitberg bis Wöllmersbrunnen reine Dolomitquellen sind, da sich zumal bei einigen das Verhältniss des Calcium- und Magnesiumcarbonates in ihren Abdampfungsrückständen ganz dem Molecularverhältnisse der normalen Dolomite nähert.

Die Quellen des Püttlachthales sind kalkreicher, doch ist ihr Magnesiumcarbonatgehalt immer noch innerhalb derjenigen Grenzen, die man dolomitischen Kalken zieht. Die Quellen aus dem braunen Jura von Breitenbach und Gasseldorf, sowie die Wasser der Wiesent und Püttlach zeigen die Zusammensetzung der Dolomite nicht mehr.

---

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharm. VIII. Supplmtbd. 1872. S. 230 ff.

[2]) ibidem.

	Breitenbach	Gasseldorf	Streitberg	Muggendorf	Sachsen-mühle	Faul-brunnen bei d. Sachsen-mühle	Stempfer-mühle	Behringers-mühle	Wollmer-brunnen	Ochsen-brunnen	Tüchersfeld	Pottenstein	Weiherthal	Wiesent	Püttlach
SiO_2	0,0052	0,0066	0,0064	0,0059	0,0058	0,0120	0,0060	0,0054	0,0120	0,0062	0,0086	0,0060	0,0050	0,050	0,0054
$CaCO_3$ . . .	0,1944	0,2264	0,1678	0,1223	0,1360	0,1792	0,1300	0,1682	0,1640	0,2004	0,2022	0,1536	0,1450	0,1864	0,1774
$MgCO_3$ . . .	0,0226	0,0288	0,1234	0,0907	0,1044	0,1014	0,0912	0,1218	0,1303	0,0786	0,1006	0,0928	0,0926	0,0792	0,0852
Summe	0,2222	0,2618	0,2976	0,2189	0,2462	0,2926	0,2272	0,2954	0,3068	0,2852	0,3114	0,2524	0,2434	0,2706	0,2680
Rückstand direct bestimmt	0,2334	0,2560	0,3004	0,2640	0,2576	0,2816	0,2342	0,2864	0,3186	0,2928	0,2850	0,2598	0,2404	0,2372	0,2351

In 100 Theilen Rückstand sind enthalten Procent an $CaCO_3$ und $MgCO_3$:

$CaCO_3$ . . .	89,58	88,71	57,62	57,41	56,57	63,86	58,77	58,00	55,56	71,82	66,78	62,34	61,02	70,18	67,56
$MgCO_3$ . . .	10,42	11,29	42,38	42,59	43,43	36,14	41,23	42,00	44,44	28,18	33,22	37,66	38,98	29,82	32,44

An diese Darstellung der hydrographischen Verhältnisse Oberfrankens mögen sich noch einige Schlussbemerkungen anreihen.

Was die chemische Zusammensetzung der in den Wässern gelösten Mineralbestandtheile betrifft, so spiegelt sich darin jene der Gebirgsarten, in welchen die Quellen entspringen oder welche sie durchsetzen, in qualitativem Sinne wieder; ja es wurde gezeigt, dass Quellenrückstände sogar dieselben Verhältnisse in der Zusammensetzung als die Gesteinsart, der sie entstammen, besitzen können. In Folge dieses Umstandes hat eine Classification der Wässer nach dem geologischen Ursprungsorte, wie es in vorliegender Arbeit versucht wurde, seine volle Berechtigung und es ist, wie es in der Einleitung erwähnt wurde, bei der Beurtheilung eines Wassers für die verschiedenen Zwecke nothwendig, vor Allem die geologischen Verhältnisse der betreffenden Gegend zu kennen.

Was die Wässer der Urgebirgsformation betrifft, so zeichnen sich dieselben durch grosse Armuth an Mineralbestandtheilen aus, enthalten wenig Kalk und ist besonders der grosse Gehalt an Alkalien, mit welchem auch die Farbe der Wässer beziehungsweise Gehalt an organischen Substanzen im Zusammenhange steht, bemerkenswerth, der bei den Wässern des Frankenwaldes in den Hintergrund tritt.

Die Quellen, welche der Devonformation angehören, sind meist Mineralquellen; denn alle im nordwestlichen Gebiete vorhandenen Säuerlinge entspringen dem devonischen Diabase und Schalsteinschichten. Die Ergüsse dieser Säuerlinge finden an solchen Thaleinschnitten statt, an denen Durchkreuzungen von Erz- und Mineralgängen vorhanden sind; ja auch da, wo eigentliche Säuerlinge nicht zu Tage treten, verräth an zahlreichen Stellen wenigstens das Aufsprudeln von Kohlensäuregasblasen in den Thalvertiefungen das Querdurchschneiden von Mineralgängen. Sowohl in den Ursprungsgesteinen, hier den Diabasen, Schalsteinen, Schieferschichten etc., als auch in den von den Quellen abgesetzten Ockern sind alle die Stoffe nachgewiesen, welche auch in den Quellen vorhanden sind und ist der geringere oder grössere Gehalt an Mineralbestandtheilen vor Allem durch die zur Verfügung stehenden Mengen Kohlensäure bedingt, wie dies besonders bei den neuen Untersuchungen der Stebener Quellen bewiesen werden konnte. Eine andere Reihe von vorzüglichen Quellen liefern die Sandsteine des Rothliegenden, der

Buntsandsteinformation und des Keupers, während die des Muschelkalkes, des Jura und dann die des unteren Keupers sehr mit mineralischen Bestandtheilen angereichert sind.

Was die Veränderungen im Laufe der Flüsse betrifft, so ist durch die Analyse gezeigt worden, dass dieselben hauptsächlich von der mineralischen und geologischen Beschaffenheit des von den Flüssen durchströmten Gebietes abhängig sind; die Veränderungen werden durch den Zutritt von Nebenflüssen aus anderen Formationen zu den Flusswässern immer grössere; in interessanter Weise zeigt sich, dass die Analyse der Wässer nach dem Zusammenflusse zweier verschiedene geologische Gebiete durchfliessenden Flüsse mit gleichen Wassermengen meist das Mittel der mineralischen Bestandtheile der beiden Flusswässer ergibt, dass aber bei vorherrschend grösserer Wassermenge des einen nach der Vereinigung auch der Gehalt der festeren Bestandtheile dieses in den Vordergrund tritt.

Ueber die Methoden der Untersuchung folgen endlich noch einige Mittheilungen:

Trockenrückstand:

Zu den Bestimmungen des Trockenrückstandes wurden je nach dem Gehalte des Wassers an festen Bestandtheilen zwei oder noch mehrere Liter auf dem Wasserbade in Platinschaalen eingedampft und bei 110 ⁰ C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Das Gewicht des Trockenrückstandes ist nun immer höher als die Summe der gefundenen einzelnen Bestandtheile beträgt; es ist dies dadurch bedingt, dass verschiedene Salze, vor Allem der Gyps bei dieser Temperatur ihren Wassergehalt nicht völlig abgeben; andrerseits findet bei Anwendung einer höheren Temperatur, wie eine solche zu 180 ⁰ C. von Fresenius vorgeschlagen ist, eine grosse Veränderung der Mineralbestandtheile statt, indem Nitrate und Chloride zerstört und verflüchtigt werden.

Die Temperatur zu 110 ⁰ ist auch in den Vereinbarungen zur Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln von Herrn Professor Dr. A. Hilger als die zweckentsprechendste angegeben worden.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Dieselbe geschah in der Weise, dass in Flaschen, die eine bestimmte Menge einer titrirten ammoniakalischen Chlorbaryumlösung enthielten, mittelst eines Hahnapparates eine bestimmte Menge des zu prüfenden Wassers gegeben wurde. Nach zwölfstündigem Stehen wurde filtrirt, in einer abgemessenen Menge des Filtrates mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure das überschüssige Ammoniak titrirt und dadurch der Gehalt an Kohlensäure ermittelt. Die Bestimmung auf diesem Wege liefert ganz genaue Resultate, wovon ich mich durch Controlbestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege überzeugen konnte.

Organische Substanz.

Die Bestimmung der gelösten organischen Substanz geschah durchwegs nach der von Kubel angegebenen Methode in sauerer Lösung. Die Resultate der von mir untersuchten Wasser sind in Gramm Sauerstoff verbraucht zur Oxydation von 1000 ccm Wasser angegeben.

Chlor.

Das Chlor wurde nach der Methode von Mohr durch Titriren mit Silberlösung bestimmt; bei einigen Wassern wurde das Chlor ausserdem auch noch gewichtsanalytisch bestimmt.

Ammoniak- und salpetrige Säure.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschah nach der von Frankland und Armstrong angegebenen colorimetrischen Methode, die der salpetrigen Säure nach der ebendaselbst aufgeführten von Tromsdorf.

Die Bestimmung des Gehaltes an Salpetersäure im Wasser wurde nach der ursprünglich von Tromsdorf angegebenen, von J. Mayrhofer verbesserten Indigomethode ausgeführt.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wurde in 500 ccm Wasser gewichtsanalytisch bestimmt; bei ganz geringem Schwefelsäuregehalt wurden 1000 ccm Wasser auf den vierten Theil eingedampft, filtrirt und die Schwefelsäure als schwefels. Baryt abgeschieden.

Die Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, Kalkes und der Magnesia

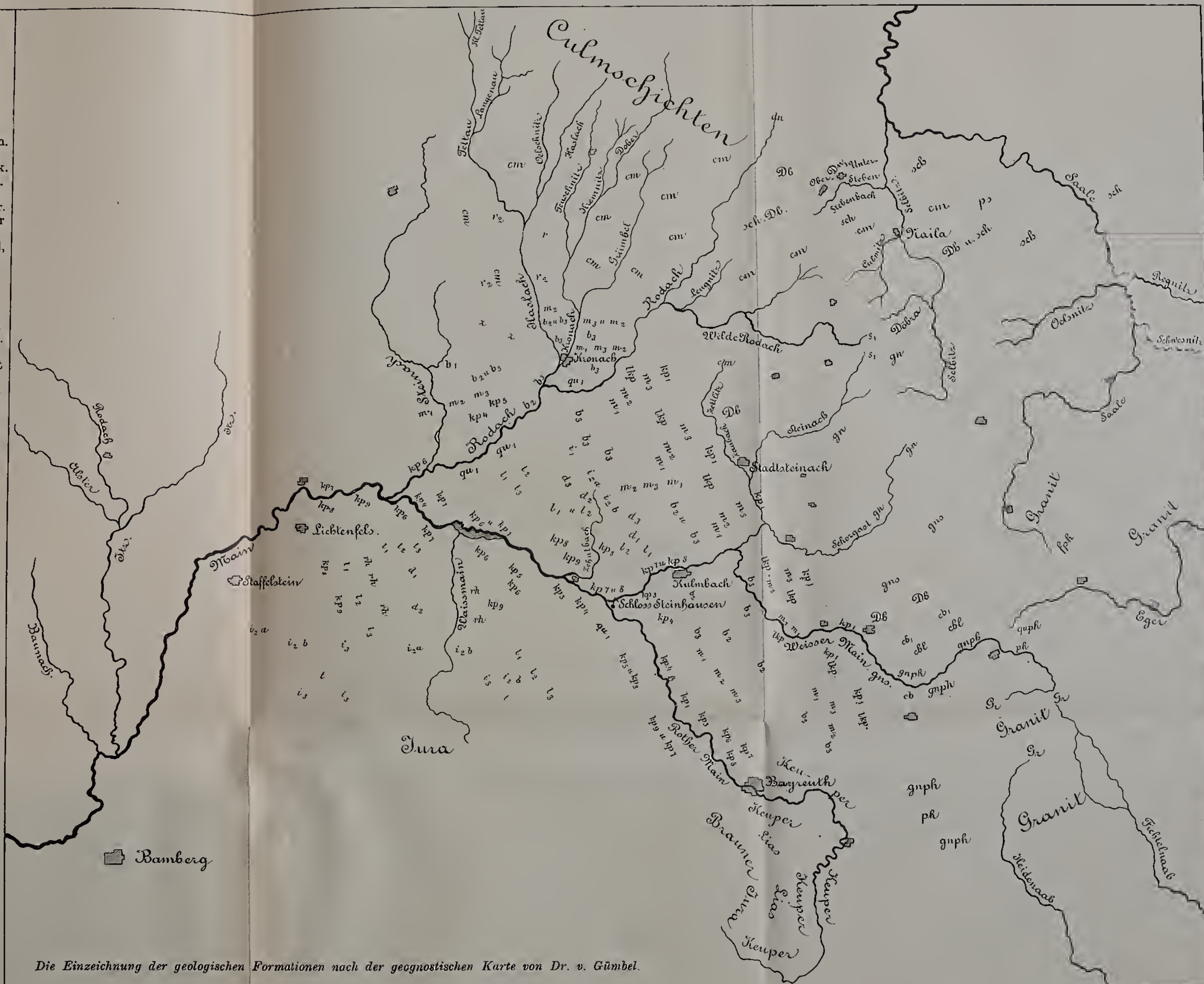
geschah im Abdampfrückstande von mehreren Litern (2—8 Liter). Dieser Rückstand wurde nach dem Wägen mit verdünnter Salzsäure und destillirtem Wasser versetzt, wiederholt zur Trockne verdampft und dann zwei Stunden lang bei 110 ° im Trockenrückstande ausgetrocknet. Der Rückstand wurde nun mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure befeuchtet, destillirtes Wasser dazugegeben und die nach einigem Stehen ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, gut mit heissem Wasser ausgewaschen und die getrocknete Kieselsäure im Platintiegel im Hempel'schen Glühofen geglüht. Im Filtrate wurde die Thonerde und das Eisenoxyd nach der Oxydation durch Ammoniak ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag von Neuem gelöst und gefällt, um allenfalls mit ausgeschiedenen Kalk zu entfernen. In dem geglühten Eisenniederschlage wurde die Phosphorsäure, wenn vorhanden, bestimmt. Die Bestimmung des Eisens in dem Ammonniederschlage geschah volumetrisch mittelst Kaliumpermanganat. In der vom Eisenoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk unter bekannten Vorsichtsmassregeln durch oxalsaures Ammon und die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak ausgeschieden; ersterer wurde als Calciumoxyd, letztere als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

Die Bestimmung der Gesammtmenge des vorhandenen Eisenoxyduls in den untersuchten Gesteinen wurde in der Weise durchgeführt, dass circa 0,3—0,5 gr fein pulverisirter Substanz mit concentrirter Schwefelsäure, die mit

Uebersichtskarte zur Hydrographie von Oberfranken von E. Späth.

Zeichen-Erklärung.

q_1 Diluvialgeröll.
q_2 Löss
t Tertiärgebilde i. Allgemeinen.
is Frankendolomit.
i_2b Oberer Kalk, Schwammkalk.
i_2a Unterer Kalk, grauer Kalk.
i_1 Kalk, Werkkalk.
d_3 Ornatenthon, Oberer Dogger.
d_2 Eisensandstein, Mittlerer Dogger.
d_1 Opalinusthon und Mergel, Unterer Dogger.
l_3 Oberer Lias.
l_2 Mittlerer Lias.
l_1 Unterer Lias.
rh Rhätische Schichten.
kp_9 Oberer roth. Keuperletten
kp_8 Oberer bunter Keuper u. Stubensandstein.
kp_7 Dolomitischer Keuper mit Arcose.
kp_6 Mittlerer bunter Keuperletten und Sandstein.
kp_3 Oberer Gypskeuper, Lehrberger Schichten.
kp_5 Semionotussandstein mit Keuperletten.
kp_4 Plattensandstein mit Keuperletten.
kp_2 Schilfsandstein.
kp_1 Unterer Gypskeuper.
lkp Lettenkohlenschichten.
m_3 Oberer Muschelkalk.
m_2 Mittlerer Muschelkalk.
m_1 Unterer Muschelkalk, Wellenkalk.
b_3 Ober. Buntsandstein, Röth.
b_2 Mittlerer Buntsandstein.
b_1 Unterer Buntsandstein.
z Zechstein u. Kupferschiefer.
r_1 Rothliegendes.
r_2 Oberrothliegendes.
cm Culmschichten.
dn Devonschichten.
dns Untere Devonschichten, Nereidenschichten.
sch Schalstein.
s Silurschichten.
ps Aeltere Schalsteinbildungen.
cb_1 Cambrische Schichten.
db Diabas.
gr Granit.
ph Phyllit.
fph Fleckenphyllit.
gph Quarzitphyllit.
$gnph$ Gneisphyllit.
chl Chloritschiefer.
gns Hornblendegneis.
gn Gneis.



Die Einzeichnung der geologischen Formationen nach der geognostischen Karte von Dr. v. Gümbel.

dem halben Volumen Wasser verdünnt war, in zugeschmolzenen Röhren aufgeschlossen wurden; nach erfolgter Aufschliessung wurden die Röhren geöffnet, deren Inhalt in eine ziemliche Menge heisses Wasser gegeben und mit Kaliumpermanganat das vorhandene Eisenoxydul bestimmt.

Bestimmung der Alkalien.

Die Bestimmung dieser wurde in dem Verdampfungsrückstande von grösseren Mengen Wassers vorgenommen in der Weise, dass Kieselsäure, Eisen, Kalk entfernt wurden. Das Filtrat wurde in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand gut ausgetrocknet und die darin befindlichen Ammonsalze durch vorsichtiges Glühen entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und zu dieser Lösung 20 ccm einer gesättigten Baryumhydroxydlösung zur Entfernung der Magnesia gegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde zur Entfernung des überschüssigen Barytes längere Zeit ein mässiger Strom Kohlensäure eingeleitet; um das hiebei sich bildende doppeltkohlensaure Salz des Baryums in einfaches überzuführen, wurde zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Filtrat wurde mit einer geringen Menge kohlensauren Ammons versetzt, um sicher zu sein, allen Baryt ausgefällt zu haben. War dieses erreicht, so wurden nach dem Eintrocknen des Filtrates in einer Platinschale die Ammoniaksalze verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und nach gelindem Glühen gewogen. Die Alkalien sind bei Anwendung dieses Ganges schon von vorneherein als Chloride vorhanden.

In der Lösung dieser Chloride wurde das Kali durch Platinchlorid ausgefällt und als Kaliumplatinchlorid in bekannter Weise gewogen; in das Filtrat wurde nach Beseitigung des Alkoholes unter Erwärmen Wasserstoffgas eingeleitet, um das Platin des Natrium- und Lithiumplatinchlorides wegzunehmen. In der vom Platin abfiltrirten Flüssigkeit waren die Chloride des Natriums und Lithiums; letzteres wurde, wenn es vorhanden war, nach der von Fresenius angegebenen Methode als phosphorsaures und zur Controle noch als schwefelsaures Salz bestimmt.

Nach dieser Methode wurden die Alkalien auch in den Mineralien bestimmt.

Ueber die Inversion von Saccharose

von

Theodor Omeis.

A. Inversion von Rohrzucker durch Säuren und in Weinen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass alle anorganischen Säuren, sowie die meisten, ja vielleicht alle organischen Säuren bei höheren Temperaturen Rohrzucker in die Glycosen: Dextrose und Laevulose, jenes isomere Gemisch, welches man als Invertzucker anspricht, zu spalten vermögen, indem das Saccharose-Molekül Wasser aufnimmt und dadurch der Zerfall in die genannten Glykosen bewirkt wird. Spätere Arbeiten, namentlich die von Arno Behr[1]), zeigten, dass dieser Prozess, welcher ja unter Wärmeentbindung stattfindet, nicht nur bei äusserer Wärmezufuhr, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen kann und bewies genannter Forscher seine Beobachtungen durch Versuche mit den verschiedensten anorganischen und organischen Säuren.

Die vielfach gemachte Erfahrung, dass der Süssweinen zugesetzte Rohrzucker beim Lagern verschwindet, führte schon früher die Aufmerksamkeit der Chemiker diesem Gegenstande zu, und war es J. Moritz[2]), welcher für Schaumweine nachwies, dass der denselben zugesetzte Rohrzucker, welcher unter dem Namen Liquöre bei der Bereitung der Schaumweine als Syrup mit allerlei Zusätzen hinzugegeben wird, im Laufe der Lagerzeit sich in Invertzucker umwandelt; dabei führte Moritz die Thatsache, dass der Geschmack

---

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches. 11. Jahrgang 1874.

[2]) Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie. 14. B. 1885. No. 14.

der Schaumweine beim Lagern feiner und angenehmer wird, als er gleich nach der Bereitung war, auf die Inversions-Erscheinung zurück, indem genannter Autor dem Rohrzucker einen etwas kratzend süssen, dem invertirten Zucker hingegen einen feinen und angenehmen Geschmack zuspricht. Moritz führt nun verschiedene Factoren auf, deren Wirkung auf die Inversion er studirt hat; es sind: 1. der Alkoholgehalt des Weines, 2. der Zukergehalt, 3. der Weinsäuregehalt, 4. die Hefenmenge, 5. die Zeit, 6. die Temperatur.

Alle diese Wahrnehmungen gaben Anlass, die Inversion des Rohrzuckers im Allgemeinen wie im Speciellen unter den verschiedenartigsten Bedingungen zu studiren und war der Plan nachstehender Untersuchungen, welche ich auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Hilger, im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen anstellte, folgender:

I. Inversion von reinen Rohrzuckerlösungen mittelst 1. concentrirter Salzsäure, 2. verdünnter Salzsäure, 3. verdünnter Essigsäure, 4. Aepfelsäure, 5. Weinsäure, 6. Saurem weinsaurem Kali.

II. Inversion von zu bereits vergohrenen Weinen zugesetzten Rohrzucker ohne Zusatz irgendwelcher invertirender Agentien.

III. Prüfung der Inversionsmethode mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Daran reihten sich Versuche, um die invertirende Wirkung von Invertin und diastatischen Fermenten überhaupt näher zu prüfen.

I. Inversion von reinen Rohrzuckerlösungen mittelst Säuren.

Bei sämmtlichen diesbezüglichen Versuchen und Beobachtungen kam das Polaristrobometrische Verfahren in Anwendung, indem aus dem in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrten Zucker-Säure-Gemisch nach gewissen Intervallen ein entsprechendes Quantum Flüssigkeit entnommen und das Ablenkungsvermögen im Wild'schen Polaristrobometer bei homogenem (Natrium-) Lichte und bei bekannter Temperatur an den vier Quadranten abgelesen wurden. Hie und da wurden ausserdem noch gewichts- oder auch massanalytische Bestimmungen des Zuckers angereiht, welche zur Controle dienten.

Versuchsreihe I.

Versuche mit Chlorwasserstoff-Säure.

F. Urech stellte umfassende und eingehende Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker an und gab Aufschluss über die Invertirungsgeschwindigkeit desselben mit genannter Säure, nach welchen die Geschwindigkeit, mit welcher Saccharose in Gegenwart von Säuren invertirt wird, und welche auf optischem Wege leicht gemessen werden kann, proportional der Zeit und der vorhandenen Zuckermenge ist und ausserdem proportional einer Constanten, welche von der Natur der wirksamen Säuren abhängt.

W. Oswald[1]) hat nun durch Versuche die Vermuthung bestätigt, dass genannte Constante mit den Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren zusammenhänge. Es lag nicht in dem Rahmen vorliegender Arbeit, alle diese Beobachtungen zu beleuchten, es waren vielmehr die Beziehungen der Inversionsgeschwindigkeit zur Quantität der angewandten Salzsäure sowie zur Concentration der Rohrzuckerlösung, ferner zur herrschenden Temperatur, welche festgestellt werden sollten, um eventuell Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Weine, besonders Süssweine aufzufinden, ebenso für die Prüfung der gegohrenen Pflanzensäfte auf Rohrzucker verwerthbare Thatsachen zu erreichen.

a) Zur Anwendung kamen 50 ccm Zuckerlösung und 15 Tropfen concentrirter Salzsäure (25 %), welch' letztere zur Saccharose-Lösung mittelst eines Tropffläschchens gesetzt wurde.

Die Temperatur war unter 18° C.

Zeitdauer			Drehung	
nach	0	Minuten	+ 13° 25′	Im 200 mm Rohr.
„	2½	Stunden	+ 11° 15′	
„	18½	„	+ 5° 35′	
„	42½	„	+ 1° —′	

b) Zur Anwendung kam eine Zuckerlösung von gleicher Drehung wie in a), hingegen dieses Mal ein Zusatz von nur 5 Tropfen concentrirter Salzsäure. Die Temperatur war auch hier circa 18° C.

---

[1]) Journal für pr. Chemie N. F. XXIX. S. 385.

	Zeitdauer			Drehung	
nach	0	Minuten	+	13 ⁰ 25′	Im 200 mm Rohr.
„	2½	Stunden	+	12 ⁰ 55′	
„	18½	„	+	11 ⁰ 20′	
„	42½	„	+	8 ⁰ 55′	

Vergleichen wir die correspondirenden Zahlen unter a und b, so sehen wir, dass die Drehungsabnahme bei Anwendung von 15 Tropfen concentrirter Salzsäure eine ungleich grössere ist, als die bei Anwendung von nur 5 Tropfen Salzsäure: Erhöhter Säurezusatz beschleunigt also die Inversion proportional der Säuremenge.

c) Um den Einfluss der Concentration der Rohrzuckerlösung auf die Inversionsgeschwindigkeit darzuthun, wurde einerseits eine Rohrzuckerlösung mit der Drehung + 13 ⁰ 25 mit 5 Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; andererseits wurde eine Rohrzuckerlösung mit der Drehung + 26 ⁰ 50 ebenso behandelt. Das Resultat war, dass letztere Lösung später vollständig invertirt wurde als erstere.

d) Der Einfluss höherer Temperatur auf die Inversionsgeschwindigkeit möge durch folgende Versuchsreihe illustrirt werden:

Je 50 ccm Zuckerlösung wurden in einen gewöhnlichen Kolben mit engem Halse in Wasserbäder von bekannter constanter Temperatur gebracht und sodann mit je 5 Tropfen concentrirter reiner Salzsäure mittelst eines Tropffläschchens versetzt.

Nach genau beobachteten Zeiträumen wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten wieder aus dem Bade genommen, abgekühlt, mit fester Soda neutralisirt, auf das ursprüngliche Volumen gebracht, und bei bekannter Temperatur polarisirt.

1. Die Temperatur der Zuckerlösung im Kolben war 62 ⁰ C.

	Zeitdauer			Drehung	
nach	0	Minuten	+	3 ⁰ 1′	Im 200 mm Rohr und bei 18,5 ⁰ C. polarisirt.
„	10	„	+	1 ⁰ 37′	
„	20	„	+	0 ⁰ 47′	
„	30	„	+	0 ⁰ 27′	

Die Inversion war also nach 30 Minuten noch nicht vollständig.

2. Die Temperatur der Zuckerlösung im Kolben war 67 ° C.

Zeitdauer			Drehung	
nach	0 Minuten	+	3 ° 1′	Im 200 mm Rohr und bei 18 ° C. polarisirt.
„	30 „	—	0 ° 33′	
„	45 „	—	1 ° 3′	

Die Inversion war also nach 45 Minuten eine vollständige.

3. Die Temperatur der Zuckerlösung im Kolben war 70 ° C.

Zeitdauer			Drehung	
nach	0 Minuten	+	3 ° 1′	Im 200 mm Rohr und bei 18,5 ° C. polarisirt.
„	10 „	+	0 ° 17′	
„	20 „	—	0 ° 47′	
„	30 „	—	1 ° 3′	

Die Inversion war also nach einer halben Stunde eine vollständige.

4. Die Temperatur der Zuckerlösung im Kolben war 89 ° C.

Zeitdauer			Drehung	
nach	0 Minuten	+	3 ° 1′	Im 200 mm Rohr und bei 19 ° C. polarisirt.
„	5 „	—	1 ° 3′	
„	10 „	—	1 ° 3′	
„	20 „	—	1 ° 3′	
„	30 „	—	1 ° 3′	

Die Inversion war also bereits nach 5 Minuten eine vollständige und blieb die Drehung auch nach ½ stündigem Stehenlassen bei dieser Temperatur dieselbe.

5. Die Zuckerlösung im Kolben wurde mittelst eines Oelbades im Sieden erhalten.

Zeitdauer			Drehung	
nach	0 Minuten	+	3 ° 1′	Im 200 mm Rohr und bei 18,5 ° C. polarisirt.
„	3 „	—	1 ° 3′	
„	5 „	—	1 ° 3′	

Die Inversion war also hier bereits nach 3 Minuten eine vollständige.

Es wurden nun auch ähnliche Versuche mit einer concentrirten Rohrzuckerlösung angestellt, wie folgt:

6. Temperatur der Zuckerlösung war 67° C.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 5° 43′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt.
„	45 „	— 1° 52′	

(Vollständige Inversion.)

7. Die Temperatur des Gemisches im Kolben war circa 75° C.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 5° 43′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt.
„	30 „	— 1° 52′	

Die Inversion war vollständig.

8. Temperatur des Gemisches im Kolben war circa 90° C.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 5° 43′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt.
„	5 „	— 1° 52′	
„	10 „	— 1° 52′	
„	20 „	— 1° 52′	
„	30 „	— 1° 52′	

Die Inversion war somit auch hier nach 5 Minuten vollendet und erlitt die Drehung nach einem 30 Minuten langen Erhitzen keine Veränderung.

9. Das Rohrzucker-Säuregemisch wurde im Oelbad im Sieden erhalten.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 5° 43′	Im 200 mm Rohr und bei 10° C. polarisirt.
„	3 „	— 1° 52′	

Es konnte also auch hier bereits nach 3 Minuten vollständige Inversion constatirt werden.

Weitere Versuche mit concentrirteren Lösungen bei 96° C. d. h. im kochenden Wasserbade:

10.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 11° 26′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt.
„	5 „	— 3° 44′	

11.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 17° 9′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt
„	5 „	— 5° 36′	

12.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0	Minuten	+ 22° 52′	Im 200 mm Rohr und bei 18° C. polarisirt.
„	5	„	— 7° 28′	
„	10	„	— 7° 28′	
„	20	„	— 7° 28′	
„	30	„	— 7° 28′	

Die Inversion war also auch bei diesen Versuchen nach 5 Minuten bei 95° C. eine vollständige; bei der concentrirtesten Lösung No. 12 jedoch wurde nach 20 Minuten eine Gelbfärbung bemerkt, welche jedoch auf die Rotation keinen grösseren Einfluss zu haben schien.

Rückblick.

Die erhaltenen Zahlen bestätigen die zum Theil schon früher gemachte Erfahrungen, dass mit steigender Wärmezufuhr auch ein rapides Steigen der Intensität der Inversionsgeschwindigkeit Hand in Hand geht. Wenn nicht allzu concentrirte Lösungen angewandt werden, so kann bei einer Temperatur von circa 95° C. und unter Anwendung von etwa 5 Tropfen concentrirter Salzsäure mit dem specifischen Gewicht 1,1775 vollständige Inversion erfolgen. Eine Zersetzung ist innerhalb 15 Minuten nicht zu befürchten.

Versuchsreihe II.

Inversion mittelst Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

200 ccm reine Rohrzuckerlösung wurde mit 6 ccm Essigsäure, welche in 14 ccm Wasser gelöst wurden, versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in gut verschlossenen Standflaschen aufbewahrt.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0	Minuten	+ 3′	Im 220 mm Rohr und bei 16° C. polarisirt.
„	2	Tagen	+ 2° 59′	
„	6	„	+ 2° 58′	
„	12	„	+ 2° 40′	
„	25	„	+ 2° 35′	
„	54	„	+ 2° 22′	
„	67	„	+ 2° 20′	
„	98	„	+ 1° 50′	
„	121	„	+ 1° 25′	
„	11	Monaten	+ 0° 1′	

Die Inversion war also nach 11 Monaten noch nicht vollständig.

Versuchsreihe III.

Inversion mittelst gewöhnlicher (inactiver) Aepfelsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

400 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit 0,4 gr Aepfelsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur in einer Standflasche stehen gelassen:

	Zeitdauer		Drehung
nach	0 Minuten	+	2° 10′
„	20 Tagen	+	2° 7′
„	56 „	+	1° 55′
„	80 „	+	0° 55′
„	101 „	—	0° 2′
„	121 „	—	0° 17′
„	8 Monaten	—	0° 43′

Die Inversion war also im vorliegenden Falle innerhalb 8 Monaten eine vollständige.

Versuchsreihe IV.

Inversion mittelst Weinsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei dieser Versuchsreihe wurde nicht nur die Inversion der Weinsäure, sondern auch deren Hemmung durch Alkohol in den Kreis der Untersuchung gezogen.

1. 200 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit 3,0022 gr Weinsäure, welche in 20 ccm Wasser gelöst wurden, versetzt und bei Zimmertemperatur in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	3°	Im 220 mm Rohr und bei 17° C. polarisirt.
„	2 Tagen	+	2° 50′*)	
„	6 „	+	2° 39′	
„	25 „	+	0° 36′	
„	67 „	+	1° 5′	

*) Da Weinsäure optisch activ ist, so musste dieselbe bei diesen Versuchen vor der jedesmaligen Polarisation entfernt werden und geschah dies nach folgender Methode:

30 ccm Wein wurden mit 1,5 ccm Bleiessig versetzt und der Niederschlag abfiltrirt. Zu 15 ccm des Filtrates wurden 0,75 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat zugesetzt, filtrirt und endlich das Filtrat polarisirt. Man erhält hiedurch eine Verdünnung von 10,11, die Berücksichtigung finden muss.

Die Inversion war demnach innerhalb 11 Wochen eine vollständige und wurde die totale Umwandlung in Dextrose und Laevulose auch auf gewichtsanalytischem Wege festgestellt.

2. Versuch mit und ohne Zusatz von Alkohol:

a) Ohne Zusatz von Alkohol:

115 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit 0,7 % Weinsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Zeitdauer	Drehung	
in 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 220 mm Rohr bei 18° C.
„ 20 Tagen	+ 11° —′	
„ 160 „	+ 5° 36′	

Die Inversion war also nach circa 23 Wochen eine totale.

b) Mit Alkoholzusatz.

115 ccm Rohrzuckerlösung, welche 19 Vol.-Procente Alkohol enthielt, wurde mit 0,7 % Weinsäure versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer	Drehung	
in 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 220 mm Rohr bei 17° C.
„ 20 Tagen	— 15° 39′	
„ 160 „	— 3° 14′	

Die Inversion war also nach circa 23 Wochen noch nicht vollständig und war nach 20 Tagen noch keine erhebliche Inversion eingetreten, während nach dieser Zeit ohne Alkoholzusatz schon eine bedeutende Drehungsabnahme zu constatiren war.

Ein Gehalt von 19 Volum-Procent Alkohol ist demnach von beträchtlicher retardirender Wirkung auf die Inversionsgeschwindigkeit. J. Moritz machte in seiner bereits erwähnten Abhandlung über Inversion von Rohrzucker etc. dieselbe Beobachtung und constatirte andererseits den beschleunigenden Einfluss höherer Temperaturen auch auf die Inversion mit Weinsäure, was durch eigene Versuche bestätigt wurde.

Versuchsreihe V.

Inversion mittelst saurem weinsaurem Kalium bei gewöhnlicher Temperatur.

Wegen seines Vorkommens im Wein, wie auch wegen seinen sauren Eigenschaften wurde auch der Weinstein in den Bereich der Untersuchung gezogen.

1. 300 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit circa 0,56 % saurem weinsaurem Kalium versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 2° 30′	220 mm Rohrlänge bei 17° C.
„ 10 Tagen	+ 2° 25′	
„ 27 „	+ 1° 37′	
„ 82 „	+ 0° 45′	
„ 103 „	— 0° 56′	

Die Inversion war mithin nach circa 15 Wochen vollständig.

2. 300 ccm Rohrzuckerlösung mit der Drehung + 10° 55′ wurden mit circa 0,6 % Weinstein versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 5° 55′	Im 220 mm Rohr.
„ 103 Tagen	+ 5° 31′	
„ 122 „	+ 3° 18′	
„ 263 „	— 5° 35′	

Die vollständige Umwandlung in Invertzucker vollzog sich demnach innerhalb höchstens 37 Wochen.

Die Versuche dieser Serie bewiesen mithin, dass das Kaliumtartrat sehr geeignet ist, auch concentrirtere Saccharoselösungen in verhältnissmässig kurzer Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur in Invertzucker überzuführen.

Die bis jetzt gemachten Beobachtungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Die im Weine vorkommenden freien Säuren vermögen sämmtlich Rohrzuckerlösungen bei gewöhnlicher Temperatur zu invertiren.

2. Auch das saure weinsaure Kalium verhält sich in Bezug auf Rohrzuckerlösungen wie eine freie Säure.
3. Die Dauer der vollständigen Inversion ist abhängig von der Quantität und der Natur der Säure.
4. Höhere Temperaturen begünstigen die Inversion in hohem Grade.
5. Alkohol, in Quantitäten wie er in Weinen vorkommt, hemmt wohl die Inversionsgeschwindigkeit, kann die vollständige Inversion aber nicht hindern.

II. Inversion in Weinen nach Rohrzuckerzusatz.

Das Verhalten des Rohrzuckers im fertigen Weine wurde nun einer eingehenden Prüfung unterzogen.

Es wurden daher Weine, deren Gehalt an Alkohol, Extract, Asche, freier Säure, Glycerin, Phosphorsäure und Zucker, sowie deren Polarisationen bekannt waren, mit Rohrzuckerlösungen versetzt und versiegelt im Keller bei circa 8—10 ⁰ C. aufbewahrt.

Nach gewissen Intervallen wurden Proben entnommen und strobometrisch hinsichtlich des Gehaltes an Zucker untersucht.

I. Versuch.

Analyse des Weines (weiss):

	%
Alkohol	7,8
Extract	2,03
Asche	0,173
Acidität auf Weinsäure berechnet	0,71
Glycerin	0,68

Polarisation I 0 ⁰

Zu 100 ccm dieses Weines wurden 9,273 gr Rohrzucker gesetzt und dazu 42,5 ccm Wasser bis zur vollständigen Füllung der Versuchsflasche gebracht:

Zeitdauer	Drehung	
in 0 Minuten	+ 4 ⁰ 18′	Rohrlänge 100 mm.
„ 36 Tagen	— 0 ⁰ 49′	
„ 86 „	— 1 ⁰ 25′	

Sämmtlicher zugesetzter Rohrzucker war mithin nach circa 86 Tagen in Invertzucker umgewandelt.

II. Versuch.

Analyse des Weines (weiss):

	%
Alkohol . . .	8,91
Extract . . .	2,30
Asche	0,16
Glycerin . . .	0,64
P_2O_5	0,033
Acidität . . .	0,64
Zucker . .	$<0,2$

Polarisation $\pm$ 0°

90 ccm dieses Weines erhielten eine Zusatz von 10,25 gr Rohrzucker und wurden mit 47 ccm Wasser bis zum Hals der Flasche sufgefüllt.

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 4° 58′	Im 100 mm Rohr.
„ 40 Tagen	— 1° 37′	

Der zugesetzte Rohrzucker war also nach circa 6 Wochen vollständig invertirt.

III. Versuch.

Analyse des Weines (weiss):

	%
Alkohol . . .	9,06
Extract . . .	2,25
Asche	0,17
Glycerin . . .	0,79
P_2O_5	0,029
Zucker . .	$<0,2$
Acidität . . .	0,61

Polarisation $\pm$ 0°

Zu 70 ccm dieses Weines wurden 17,019 gr Rohrzucker und 78 ccm Wasser zugesetzt.

	Zeitdauer		Drehung	
in	0 Minuten	+	7° 45′	Im 100 mm Rohr.
„	36 Tagen	+	5° 18′	
„	86 „	—	2° 6′	

Zur vollständigen Inversion fehlten nur noch 0° 36′ Drehung.

IV. Versuch.

Analyse des Weines (weiss):

	%
Alkohol . . .	9,9
Extract . . .	2,86
Asche	0,18
Glycerin . . .	0,86
P_2O_5	0,024
Zucker . .	<0,12
Acidität . . .	0,82

Polarisation ± 0°

100 ccm dieses Weines wurden mit 9,819 gr Rohrzucker und 45 ccm Wasser bis zur Füllung der Flasche versetzt.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	4° 35′	Im 100 mm Rohr.
„	36 Tagen	+	1° 27′	
„	86 „	—	1° 12′	

Die vollständige Inversion war demnach nach circa 86 Tagen vor sich gegangen.

Diese vier Versuche zeigen mithin auf das schlagendste, dass der den Weinen zugesetzte Rohrzucker beim Lagern in Invertzucker übergeht.

III. Inversionsmethode mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure.

Auf der zu Würzburg im Jahre 1886 abgehaltenen Versammlung der „freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie“ wurde anlässlich der Discussion über die Zusammensetzung und Beurtheilung der Süd- und Medicinalweine auch die Inversionsfrage einer eingehenden Besprechung unterzogen und hat sich dabei gezeigt, dass die in diesem Punkte gemachten Erfahrungen Differenzen aufwiesen.

Nur eine Inversionsmethode konnte als zuverlässig empfohlen werden; es ist dies die Kjeldahl'sche, welche darauf beruht, dass 100 ccm zuckerhaltige Lösung etwa 24 Stunden mit 1 gr Hefe bei 57 ⁰ C. digerirt werden.

So sicher und genau bei geschicktem Operiren diese Methode einerseits ist, so zeitraubend ist dieselbe andererseits. Gegen die Inversion mit Salzsäure wurden insoferne Bedenken erhoben, als man bei längerer Einwirkung derselben Zersetzung des Invertzuckers befürchtete, und wurden Temperaturen von über 60 ⁰ C. bei dreistündiger Einwirkungsdauer der Säure als unthunlich erklärt.

v. Raumer (Erlangen) machte auf genannter Versammlung den Vorschlag, die zuckerhaltige Flüssigkeit mit 6 Tropfen conc. Salzsäure einmal über der Flamme aufzukochen und dann nach 5 Minuten bei 90 ⁰ C. stehen zu lassen, wobei er die stärksten Drehungen erhielt. Ueber diese Art des Invertirens wurden nun zahlreiche Versuche sowohl mit Rohrzuckerlösungen allein, als auch mit gewöhnlichen und süssen Weinen angestellt.

Dabei wurde gefunden, dass das jedesmalige vorherige Aufkochen über der Flamme nicht nöthig ist, dass ein einfaches 5—7 Minuten langes Eintauchen der zu invertirenden Flüssigkeit in ein siedendes Wasserbad vollständig hinreicht, um mittelst 5—6 Tropfen conc. Salzsäure spec. Gew. 1,124 auch 25 procentige Rohrzuckerlösungen vollkommen zu invertiren. Ein Gelbwerden wurde erst nach circa 20 Minuten langer Einwirkungsdauer bemerkt; die Drehung blieb indessen dieselbe.

Die Inversionen wurden folgendermassen ausgeführt:

Ein 50 ccm enthaltendes Kölbchen, welches bis zu einer bestimmten Marke mit der zu invertirenden Flüssigkeit und 5—6 Tropfen concentrirter Salzsäure gefüllt war, wurde in ein siedendes Wasserbad gebracht und darin 5—7 Minuten belassen, dabei steigt die Temperatur in den ersten 2 Minuten bis auf circa 95 ⁰ C., um bei dieser Höhe zu bleiben. Abkühlen, Neutralisiren mit Soda, Wiederauffüllen bis zur Marke bildeten den zweiten Theil der Operation. Es wurden auf diese Weise bei zahlreichen Versuchen vollständig gleichmässige Resultate erhalten.

B. Inversion von Saccharose mittelst Invertin, Diastase und Emulsin.

a) Inversion mit Invertin.

Die Versuche über die Wirkungen des Invertins zum Zwecke der Invertirung von Rohrzucker hatten den Zweck, anknüpfend an die von Ad. Mayer[1]), W. Hagemann, W. Heubach u. A. ausgeführten Arbeiten und hiebei gewonnenen Thatsachen die eventuelle Brauchbarkeit des Invertins, bezw. der Hefe für die analytischen Arbeiten festzustellen.

Versuche mit Bierhefe.

Zur Anwendung kam direct von einer grösseren Erlanger Brauerei bezogene Bierhefe. Zu den einzelnen Versuchen wurden stets 5—7 gr Hefe verwendet.

Um die Gährung zu verhindern, wurde bei Anstellung der Versuchsreihen so verfahren, dass in die mindestens auf 40—45 ^{0} C. erwärmte Rohrzuckerlösung eine gewisse Hefenmenge gebracht, eine bestimmte Zeit bei entsprechender Temperatur gehalten und sodann hinreichend Alkohol zugesetzt wurde. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wurde hierauf mit frisch gefälltem Thonerdehydrat zur Füllung der suspendirten Theilchen versetzt und auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, welches natürlich bei der Berechnung in Betracht gezogen werden musste.

1. 70 ccm einer Rohrzuckerlösung, welche im 200 mm Rohr die Ebene des polarisirten Lichtes + 10 ^{0} drehte, wurden in einem Wasserbade auf circa 45 ^{0} C. erwärmt, sodann mit 7 gr Hefe versetzt und circa 5 Minuten unter diesen Bedingungen gelassen. Nach dieser Zeit wurde, wie oben erwähnt, Alkohol, sodann Thonerde zugesetzt. Die Polarisation zeigte vollständige Inversion der Zuckerlösung.

2. Dasselbe Verfahren wurde nun bei 50 ^{0} C. ausgeführt; auch hier erfolgte vollkommene Inversion nach 5 Minuten.

3. Derselbe Versuch wurde bei 60 ^{0} C. wiederholt. Vollständige Inversion konnte weder nach 5 noch nach 10 Minuten beobachtet werden.

---

[1]) Zeitschr. f. Spiritusindustrie. N. F. 4. u. 5. Jahrg. 1881 u. 82.

4. Eine noch geringere Drehungsabnahme ergab sich bei Anwendung von 70 ⁰ C.

Das Optimum lag daher bei dieser Hefe zwischen 40—50 ⁰ C. und erfolgte bei diesen Temperaturen die vollständige Umwandlung im Invertzucker schon nach circa 5 Minuten.

In den Bereich der Untersuchungen wurden 5, 10, 15, 20 procentige Rohrzuckerlösungen gezogen und ergaben alle dasselbe Resultat.

Versuche mit einer Lösung von Invertin in Glycerin.

Circa 300 gr bei ungefähr 40 ⁰ C. getrockneter Hefe wurden mit 300 ccm Glycerin behandelt. Das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, abermals filtrirt und der Rückstand nochmals in Glycerin gelöst. Die so dargestellte Invertin-Glycerin-Lösung war wohl geeignet, nach mehrstündigem Erwärmen das Gemisch auf ca. 45 ⁰ C. vollständig zu invertiren. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte nach ein- bis mehrtägigem Stehenlassen, je nach der Concentration der Saccharoselösung und der Quantität der angewandten Invertinlösung vollständige Inversion. Diese Invertinlösung zeigte indessen, wie dies auch A. Mayer schon beobachtete, in ihrer Wirkung eine geringere Intensität, wie Bierhefe selbst.

Die Haltbarkeit einer solchen Invertinlösung ist, wenn in gut verschlossenen Gefässen an kühlem Orte aufbewahrt, sehr gut und finden dabei keinerlei Ausscheidungen statt.

Versuche mit selbst dargestelltem Invertin.

Darstellung.

A. Mayer, W. Hagemann und W. Heubach machten in ihren bereits citirten Abhandlungen darauf aufmerksam, wegen des schädlichen Einflusses des Alkohols auf die Inversionskraft des Invertins bei der Darstellung des letzteren stets nicht mehr von diesem Fällungsmittel anzuwenden als zur Isolirung des Fermentes absolut nothwendig ist. Reines Invertin darzustellen ist genannten Herren nicht gelungen.

Die Darstellungsweise des zu vorliegenden Untersuchungen angewandten Präparates war folgende:

Im Februar direct bezogene Hefe wurde mit Wasser 4—5 Mal ausgewaschen und hierauf bei circa 35 ⁰ C. mit Wasser 12 Stunden lang stehen gelassen, hierauf filtrirt, gepresst und das Filtrat mit

einer zur Hauptfällung gerade ausreichenden Menge Alkohol versetzt. Die entstandenen Flocken wurden hierauf wieder in Wasser gelöst, um abermals mit Alkohol ausgefällt zu werden. Nachwaschen des Niederschlages mit wenig absolutem Alkohol. Auf diese Weise wurde ein weisses Pulver erhalten, welches sich im Wasser zu einer leicht opalisirenden Flüssigkeit löste, ohne Peptonreaction zu geben.

Mit dem so gewonnenen Präparate wurden nun folgende Versuche angestellt:

1. Ad. Mayer beobachtete, dass die Wirkung des Invertins gegen das Ende zu schwieriger verläuft als beim Beginne des Processes; es war daher von Interesse, die Geschwindigkeitsabnahme der Inversion bei gewöhnlicher Temperatur auch für das vorliegende Präparat kennen zu lernen und wurden zu diesem Zwecke 50 ccm reine Rohrzuckerlösung von bekanntem Gehalte mit circa 0,02 gr Invertin versetzt, hierauf wurde einmal durchgeschüttelt und ein entsprechender Theil der Flüssigkeit in die 200 mm lange Polarisationsröhre gebracht und anhaltend beobachtet. Da bei diesem Versuche schnell abgelesen werden musste, so können natürlich nachfolgende Zahlen nicht als auf die Minute genau angenommen werden.

	Zeitdauer		Drehung
nach	0	Minuten	+ 11° 5′
„	5	„	+ 9° 55′
„	10	„	+ 8° 50′
„	15	„	+ 7° 50′
„	20	„	+ 6° 50′
„	25	„	+ 5° 50′
„	30	„	+ 4° 50′
„	35	„	+ 3° 55′
„	40	„	+ 3° 5′
„	45	„	+ 2° 20′
„	50	„	+ 1° 40′
„	55	„	+ 1° —′
„	60	„	+ 0° 25′
„	65	„	— 0° 5′
„	70	„	— 0° 30′
„	75	„	— 0° 50′
„	80	„	— 1° 5′
„	85	„	— 1° 20′

	Zeitdauer		Drehung
nach	90 Minuten	—	1° 35′
„	95 „	—	1° 50′
„	100 „	—	2° —′
„	105 „	—	2° 10′
„	110 „	—	2° 20′
„	115 „	—	2° 25′
„	120 „	—	2° 30′
„	125 „	—	2° 35′
„	130 „	—	2° 40′
„	135 „	—	2° 45′
„	140 „	—	2° 50′
„	145 „	—	2° 55′ u. s. w.,

bis nach einiger Zeit unter stetem Abnehmen der Geschwindigkeit vollständige Inversion erfolgte.

Vergleichen wir diese Zahlen mit denjenigen, welche F. Urech[1]) in seiner Arbeit „Strobometrische Beobachtung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch concentrirte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur“ bei der Einwirkung von etwa 10 Volumprocenten concentrirter Salzsäure auf eine Rohrzuckerlösung von + 14° 2′ Drehung in 200 mm Rohr angibt, wie folgt:

	Zeitdauer		Drehung
nach	0 Minuten	+	14° 2′
„	5 „	+	13° 12′
„	10 „	+	11° 2′
„	15 „	+	10° —′
„	20 „	+	9° —′
„	25 „	+	8° —′
„	30 „	+	7° 40′
„	35 „	+	7° —′
„	40 „	+	6° 25′
„	45 „	+	5° 40′
„	50 „	+	5° —′
„	60 „	+	4° 24′
„	65 „	+	4° 6′
„	70 „	+	3° 38′

[1]) Berliner Berichte 1880.

Zeitdauer			Drehung
nach	75	Minuten	+ 2° 20′
„	80	„	+ 2° 24′
„	85	„	+ 2° 20′
„	90	„	+ 2° 10′
„	95	„	+ 2° —′
„	100	„	+ 1° 8′
„	105	„	+ 1° —′
„	110	„	+ 0° 40′
„	115	„	+ 0° 20′
„	120	„	— 0° 0′
„	145	„	— 0° 30′
„	150	„	— 0° 48′
„	245	„	— 0° 50′
„	290	„	— 3° 30′
„	320	„	— 4° —′
„	420	„	— 4° 40′,

so findet man, dass hier wie dort die Inversionsgeschwindigkeit gegen das Ende der Reaction allmälig abnimmt, mithin die Inversion mittelst Invertin ähnlich vor sich geht wie mit Säuren; die Abnahme der Rechtsdrehung ist im Anfange am schnellsten und wird fortwährend langsammer; nach Ueberschreitung des Nullpunktes wird auch die Zunahme der Linksdrehung immer langsamer, bis das der totalen Inversion des Rohrzuckermoleküles entsprechende Drehungsvermögen erreicht ist.

2. *α*) 75 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit 0,001 gr Invertin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer			Drehung	
nach	0	Minuten	+ 2° 12′	Im 200 mm Rohr
„	4	Stunden	+ 1° 5′	
„	24	„	— 0° 38′	

vollständige Inversion.

β) 75 ccm concentrirtere Rohrzuckerlösung wurden mit 0,001 gr Invertin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer			Drehung	
nach	0	Minuten	+ 3° 46′	Im 200 mm Rohr
„	24	Stunden	— 1° 21′	

vollständige Inversion.

γ) 50 ccm Rohrzuckerlösung wurden mit 1 ccm einer 1%igen Invertinlösung (im Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 2° 30′	Im 200 mm Rohr
„	$2^1/_2$ Stunden	— 0° 53′	

vollständige Inversion.

δ) 50 ccm Rohrzuckerlösung von der gleichen Concentration wie in γ) wurden mit 0,5 ccm einer 0,25%igen Invertinlösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 2° 31′	Im 200 mm Rohr
„	20 Stunden	— 0° 47′	

vollständige Inversion.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass eine Rohrzuckerlösung, welche 0,0005 gr Invertin enthält, in verhältnissmässig kurzer Zeit je nach der Concentration derselben schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig invertirt werden kann. Ausserdem sagen auch diese Zahlen wiederum, dass die Invertinmenge vom grossen Einflusse auf die Inversionsdauer ist.

3. Zur Bestimmung der Tödtungstemperatur dieses Präparates wurden Rohrzuckerlösungen bei bestimmter Temperatur mit Invertin versetzt und eine gewisse Zeit derselben ausgesetzt.

Sodann wurde ein Theil polarisirt, während ein anderer in gut verschlossenen Kolben bis zum nächsten Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, um zu sehen, ob die Inversion weiterschritt oder nicht.

a) Temperatur von 52° C.:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+ 6° 30′	Im 200 mm Rohr.
„ „ „ „	15 „	+ 0° 40′	

Nach darauffolgendem 24stündigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte vollständige Inversion.

b) Temperatur von 60° C.:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+ 6° 30′	Im 200 mm Rohr.
„ „ „ „	15 „	+ 0° 50′	

Nach darauffolgendem 24 stündigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte nach vollständiger Inversion

c) Temperatur von 70 ^{0} C.:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+	6 ^{0} 30′	Im 200 mm Rohr,
„ „ „ „	15 „	+	6 ^{0} 30′	

welche auch nach 24 stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur constant blieb.

Bei 70 ^{0} C. fand also keine Inversion mehr statt.

4. Versuche über die Einwirkung von Alkohol:

α) Ohne Alkoholgehalt bei Anwendung von 1 ccm $^1/_2$ procentiger Invertinlösung:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+	2 ^{0} 19′	Im 200 mm Rohr
„ „ „ „	18 Stunden	+	0 ^{0} 50′	

vollständige Inversion.

β) Mit 25 Volumen-Procent Alkohol ebenfalls bei Anwendung von 1 ccm $^1/_2$ procentiger Invertin-Lösung:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+	2 ^{0} 19′	Im 200 mm Rohr
„ „ „ „	18 Stunden	+	0 ^{0} 5′	
„ „ „ „	mehreren Tagen	—	0 ^{0} 50′	

vollständige Inversion.

Alkohol hemmte also zwar die Inversion, konnte sie aber nicht verhindern.

Versuche mit Invertin des Handels.

Es war nun wünschenswerth, Versuche auch mit andern Invertin-Präparaten anzustellen und wurde eine chemische Fabrik beauftragt, nach der oben aufgeführten Methode Invertin darzustellen. Das erhaltene Präparat löste sich im Wasser zu einer opalisirten Flüssigkeit.

Versuchsreihe.

1. a) 0,001 gr Invertin wurden zu 50 ccm Zuckerlösung gesetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Drehung der Lösung nach	0 Minuten	+	17 ^{0} 10′	Im 200 mm Rohr.
„ „ „ „	2 Stunden	+	16 ^{0} 40′	
„ „ „ „	24 „	+	16 ^{0} 30′	
„ „ „ „	3 Tagen	+	15 ^{0} 35′	

b) 0,001 gr Invertin wurden zu 50 ccm Zuckerlösung von + 17⁰ 10′ Drehung gesetzt und folgende Temperaturen 2 Stunden lang ausgesetzt:

Bei 18⁰ C.	Drehung	16⁰ 52′	Im 100 mm Rohr.
„ 30⁰ „	„	16⁰ 51′	
„ 35⁰ „	„	16⁰ 50′	
„ 40⁰ „	„	16⁰ 45′	
„ 45⁰ „	„	16⁰ 48′	

Erhebliche Differenzen konnten also unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.

2. a) 0,25 gr Invertin wurden zu 50 ccm Rohrzuckerlösung gesetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 17⁰ 10′	Im 200 mm Rohr.
„	2 Stunden	+ 13⁰ —′	
„	8 1/2 „	+ 3⁰ 20′	
„	24 „	+ 4⁰ 24′	

b) 0,25 gr Invertin wurden zu 50 ccm Rohrzuckerlösung gesetzt und bei bestimmten Temperaturen zwei Stunden stehen gelassen.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 17⁰ 10′	bei 18⁰ C.
„	2 Stunden	+ 13⁰ —′	„ 18⁰ „
„	„ „	+ 8⁰ 15′	„ 30⁰ „
„	„ „	+ 5⁰ 50′	„ 40⁰ „
„	„ „	+ 6⁰ 3′	„ 45⁰ „

Bei Anwendung von höheren Temperaturen ging die Inversion successive langsamer vor sich, um bei 70⁰ C. gänzlich aufgehoben zu werden.

Das Optimum lag bei circa 40⁰ C.

3) Wie aus vorstehenden Zahlen zu ersehen ist, erfolgte nach zweistündiger Einwirkungsdauer bei höheren Temperaturen noch keine vollständige Inversion; es wurden daher noch weitere Versuche gemacht, um zu erfahren, wie viel von diesem Präparate ungefähr angewandt werden muss, um unter genannter Bedingung vollständige Inversion zu erzielen. Es ergab sich, dass erst circa 2 gr Invertin eine 15procentige Rohrzuckerlösung bei 40⁰ C. vollständig zu invertiren vermögen.

4. Den Einfluss von Alkohol auf dieses Präparat mögen folgende Zahlen illustriren:

Zu je 40 ccm Zuckerlösung mit und ohne Alkohol wurden 0,25 gr Invertin gesetzt.

a) Ohne Alkohol:

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„	22 Tagen	—	4° 40′	

b) Mit 19 Volumen %igen Alkohol:

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„	22 Tagen	—	4° 12′	

19 Volum-Procente hatten mithin keine sehr erhebliche retardirende Einwirkung.

Versuche mit einem zweiten selbstdargestellten Invertin-Präparate.

Ein Vergleich des gekauften Präparates mit dem ersten selbst dargestellten Invertin, welcher ergab, dass der von der Fabrik bezogene Körper eine viel geringere Inversionsenergie zeigte wie der selbstdargestellte, gab Veranlassung, noch ein zweites Präparat aus von derselben Brauerei wie das erste Mal aber im Monate Mai bezogener Hefe darzustellen und die Wirkung dieses Körpers zu studiren.

Bei dieser Darstellung wurde dieses Mal insoferne eine Aenderung getroffen, als die Hefe nicht ausgewaschen, sondern sofort durch Collieren und gelindes Pressen von der überstehenden Flüssigkeit befreit wurde. Im übrigen wurde dieselbe Methode eingeschlagen wie das erste Mal. Das erhaltene Präparat löste sich im Wasser opalisirend auf.

1. Um dieses Präparat mit den beiden anderen zu vergleichen, wurden je 50 ccm Rohrzuckerlösung mit je 0,02 gr verschiedener Invertin-Präparate versetzt und 2 Stunden einer Temperatur von 40° C. ausgesetzt.

a) Versuche mit dem ersten Präparate:

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	13° 25′	Im 200 mm Rohr,

nach 2 Stunden vollkommene Inversion.

b) Versuche mit dem gekauften Präparate:

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	13° 25′	Im 200 mm Rohr.
„ 2 Stunden	+	12° 4′	

c) Versuch mit dem zweiten selbst dargestellten Präparate:

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	14° 25′	Im 200 mm Rohr.
„ 2 Stunden	—	2° 50′	

Inversion nicht vollständig.

Das vorliegende Präparat war mithin etwas schwächer wie das erste selbst dargestellte Präparat, bedeutend stärker jedoch als das gekaufte.

2. Um über den Verlauf der Inversion bei Anwendung von 5 Tropfen einer einprocentigen Invertinlösung und über die Abhängigkeit der Inversionsdauer von der Zuckerconcentration Zahlen zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt:

a) Zu 50 ccm Zuckerlösung wurden 5 Tropfen einer einprocentigen Lösung gegeben; Stehenlassen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	5° 16′	Im 200 mm Rohr
„ 24 Stunden	—	1° 50′	

vollständige Inversion.

b) Wie unter a, jedoch concentrirtere Zuckerlösung:

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	13° 10′	Im 200 mm Rohr
„ 24 Stunden	—	0° 50′	

nach 64 Stunden vollständige Inversion.

c) Wie unter b, jedoch noch concentrirtere Zuckerlösung:

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	26° 20′	Im 200 mm Rohr.
„ 24 Stunden	+	15° 5′	
„ 41 „	+	8° 35′	
„ 64 „	±	0° —′	

Die Inversion war also nach 64 Tagen noch nicht vollständig.

3. Versuch mit 2 Tropfen einer einprocentigen Invertin-Lösung:

Zeitdauer		Drehung	
nach 0 Minuten	+	13° 10′	Im 100 mm Rohr
„ 23 Stunden	+	6° 5′	
„ 40 „	+	2° —′	
„ 64 „	+	1° —′	

nach mehreren Tagen vollständige Inversion.

Aus einem Vergleiche von diesem Versuche mit dem unter 2 b ist leicht die Abhängigkeit der Inversionsdauer von der Invertinmenge zu ersehen. Ausserdem zeigt auch der Versuch 3, dass eine Rohrzuckerlösung, welche 0,002 % Invertin enthält, schon bei gewöhnlicher Temperatur relativ schnell invertirt werden kann.

4. Temperaturoptimum:

50 ccm Zuckerlösung wurden mit 5 Tropfen einer einprocentigen Invertin-Lösung versetzt und 2 Stunden auf folgende Temperaturen gehalten:

Bei 18° C.	nach 0 Minuten	+	13° 10′
„ 35° „	„ 2 Stunden	+	10° 20′
„ 40° „	„ „ „	+	9° 40′
„ 45° „	„ „ „	+	10° 10′

Das Optimum lag mithin bei ungefähr 40° C.

A. Mayer, W. Hagemann und W. Heubach, welche ebenfalls Versuche über Temperaturoptima anstellten, fanden circa 31° C. als Optimum; sie fügten indessen hinzu, dass verschiedene Invertin-Präparate auch verschiedene Optima besitzen. Das betreffende Invertin-Präparat stellten genannte Herren in der Weise dar, dass sie sich aus Presshefe eine gesättigte Invertin-Lösung bereiteten, dann filtrirten und das Filtrat auf das doppelte Volumen brachten.

Die Tödtungstemperatur lag bei circa 65° C., indem nach zweistündiger Einwirkungsdauer bei dieser Temperatur mittelst Fehling'scher Lösung keine Glykose nachzuweisen war.

5. Versuche mit und ohne Alkohol.

a) Ohne Alkohol:

40 ccm Rohrzuckerlösung, welche keinen Alkohol enthielt, wurde mit 5 Propfen einer einprocentigen Invertin versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	17 ° 10′	Im 200 mm Rohr.
„	2 Stunden	+	15 ° 50′	
„	6 „	+	13 ° 35′	
„	22 „	+	7 ° 40′	
„	46 „	—	4 ° 30′	

b) Mit Alkoholzusatz:

40 ccm Rohrzuckerlösung, welche 19 Volum-Procente Alkohol enthielten, wurden mit 5 Tropfen einer einprocentigen Invertin-Lösung versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

	Zeitdauer		Drehung	
nach	0 Minuten	+	17 ° 10′	Im 200 mm Rohr.
„	2 Stunden	+	16 ° 10′	
„	6 „	+	13 ° 55′	
„	22 „	+	11 ° 20′	
„	46 „	+	8 ° 30′	

Die retardirende Wirkung des Alkohols ist also auch hier unverkennbar.

Rückblick.

Die bei den oben mitgetheilten Resultaten gefundenen Thatsachen über die Wirkung des Invertins lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Inversionsdauer hängt ab sowohl von der Invertinmenge als auch von der Concentration der Rohrzucker-Lösungen.
2. Alkohol hemmt die Inversion.
3. Ein Temperaturoptimum für die Invertinwirkung von allgemeiner Giltigkeit lässt sich vorläufig nicht bestimmt aufstellen. Die Temperaturen von 30—40 ° dürften der Wirkung des Invertins am zuträglichsten sein.
4. Die Temperatur, bei welcher die Wirkung des Invertins vernichtet wird, liegt oberhalb 65 ° C.
5. Mengen von 0,001 % Invertin vermögen auch concentrirtere Rohrzuckerlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur in verhältnissmässig kurzer Zeit zu invertiren.

6. Invertinpräparate verschiedenen Ursprungs haben auch verschiedene Inversionsenergie, welche Thatsache beweist, dass das, was wir Invertin nennen und als solches darstellen, kein reiner Körper ist.
7. In gut verschlossenen Gefässen hält sich Invertin vorzüglich, ohne Schwächung seiner Wirksamkeit zu verlieren, was durch vergleichende Versuche mit frischem und drei Wochen altem in gut verschlossenem Gefässe aufbewahrten Präparate bewiesen wurde.

Die Frage, ob Invertin praktisch bei analytischen Arbeiten zur Bestimmung des Rohrzuckers in Süss-, Medicinal- und anderen Weinen zu verwenden sei, ist dahin zu beantworten, dass man zur Controle der Inversion des Rohrzuckers mit Salzsäure, wenn nicht gerade isolirtes Invertin, so doch frische gute Unterhefe, welche ja auch durch Cultur leicht zu beschaffen ist, anwenden kann und dürfte folgende Methode nach den gewonnenen Erfahrungen vorzuschlagen sein:

50 ccm Wein werden in einem 75 ccm enthaltenden Kölbchen im Wasserbade auf circa 45 ⁰ C. gebracht, hierauf mit circa 7 gr Hefe versetzt und 5—10 Minuten unter diesen Bedingungen belassen. Nach dieser ungefähren Zeit wird dem invertirten Gemische starker Alkohol in genügender Quantität, um die Gährung zu verhindern, zugesetzt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und mit Thonerdehydrat versetzt. Nach der Filtration findet die Polarisation des Filtrates statt.

b) Inversion mit Diastase.

Die Einwirkung der diastatischen Fermente, speciell der Diastase auf Rohrzucker unter verschiedenen Bedingungen bildete den Gegenstand weiterer Versuche.

C. J. Lintner[1]) bezeichnete in seinen interessanten Mittheilungen über die günstigste Darstellungsweise wirksamer Diastase die bisher angewandten Darstellungsmethoden als die Fermentkraft schädigende und schlug eine Darstellungsweise vor, welche es möglich macht, in den Besitz eines haltbaren Präparates zu kommen, von dessen energischem Stärkeumwandlungsvermögen man stets überzeugt sein kann. Auch zu vorliegendem Zwecke wurde das diastatische Ferment nach Lintner's Angabe dargestellt, wie folgt:

---

[1]) Journal für praktische Chemie. 1886.

Ein Theil Gerstengrünmalz wurde mit drei Theilen 20procentigen Alkohols circa 48 Stunden lang digerirt. Der abgesaugte Auszug wurde mit dem doppelten, höchstens zweieinhalbfachen Volumen starken Alkohols gefällt und folgte hierauf Trennung der überstehenden Flüssigkeit von dem gelblichweissen Niederschlag durch einfaches Abgiessen. Durch darauffolgendes Absaugen durch ein Filter wurde der Niederschlag vom Alkohol befreit. Die auf dem Filter verbliebene Masse wurde hierauf in einer Reibschaale mit absolutem Alkohol und Aether nachgewaschen und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zum Trocknen gebracht. Die gründliche Entwässerung mit Alkohol und Aether war nothwendig, um die Diastase als lockeres Pulver zu erhalten.

Versuchsreihe.

1. 50 ccm Rohrzuckerlösung wurde mit 0,1 gr Diastase versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur (15°—17°) stehen gelassen:

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 17° 5′	Im 200 mm Rohr.
„ 1 Stunde	+ 17° —′	
„ 8 Stunden	— 15° 15′	

2. Versuche mit und ohne Alkoholzusatz:

a) 50 ccm Zuckerlösung ohne Alkoholzusatz wurden mit 0,05 gr Diastase versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„ 21 Tagen	— 4° —′	

nach längerer Zeit innerhalb 164 Tagen vollständige Inversion.

b) 50 ccm Zuckerlösung von derselben Concentration, jedoch mit einem Gehalte von 19 Volum-Procent Alkohol, wurden mit 0,05 gr Diastase versetzt bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„ 21 Tagen	+ 11° —′	
„ 164 „	— 1° 16′	

Die Inversion war also nach dieser Zeit noch nicht vollständig. Die retardirende Wirkung des Alkohols ist also offenbar.

3. Versuche bei höheren Temperaturen unter Anwendung von 50 ccm Rohrzuckerlösung und 0,1 gr Diastase:

	Zeitdauer	Drehung	
	nach 0 Minuten	+ 17° 5',	
a) bei 32° C.:			
	nach 1 Stunde	+ 16° 47'	Im 200 mm Rohr,
	„ 6 Stunden	+ 15° 10'	
b) bei 42° C.:			
	nach 1 Stunde	+ 15° 50'	Im 200 mm Rohr,
	„ 6 Stunden	+ 13° 20'	
c) bei 45° C.:			
	nach 1 Stunde	+ 15° 55'	Im 200 mm Rohr.
	„ 6 Stunden	+ 13° 10'	

Bei circa 65° C. hörte Inversion auf.

Das Optimum lag also bei ungefähr 42° C.

Die Resultate dieser Versuche gestatten festzustellen:

1. Diastase scheint im Stande zu sein, Rohrzucker vollständig zu invertiren;
2. Temperatur-Optimum liegt bei circa 42° C.;
3. Alkohol hemmt die Wirkung des Fermentes;
4. die Temperatur von 65° verrichtet die invertirende Wirkung der Diastase.

c) Inversion mit Emulsin.

Das in den süssen und bitteren Mandeln vorkommende Ferment Emulsin besitzt bekanntlich die Eigenschaft, das in den bitteren Mandeln, in den Früchten der Pomaceen und Amygdaleen, sowie in den Kirsch- lorbeerblättern und anderen Pflanzen enthaltene Glykosid Amygdalin beim Stehen mit Wasser in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure zu zerlegen; auch wird ihm die Fähigkeit, Stärke in Zucker umzuwandeln, zugeschrieben. Es war daher naheliegend, im Anschlusse an die vorhergehenden Versuche auch diesen Körper auf sein etwaiges Inversionsvermögen zu prüfen.

Darstellung.

Die Darstellung geschah nach der in Husemann-Hilger's Werke: „Die Pflanzenstoffe“ angegebenen Methode wie folgt: Süsse Mandeln wurden durch Auspressen von Fett befreit, worauf ein 20stündiges Digeriren des Rückstandes mit dem doppelten Gewichte

Wasser folgte. Filtriren durch ein Colliertuch und Pressen. Versetzen der klaren Flüssigkeit mit Essigsäure bis zur vollständigen Fällung des Conglutins. Aus dem essigsauren Filtrate wurde nun das Emulsin durch starken Alkohol gefällt. Trocknen des Emulsins im Vacuum über Schwefelsäure. Es wurde so ein weisses, im Wasser fast vollständig lösliches Präparat erhalten.

Versuchsreihe.

1. 50 ccm Zuckerlösung wurden mit 0,08 gr Emulsin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 6 0 35'	Im 200 mm Rohr.
„	5 Stunden	+ 6 0 35'	
„	20 „	+ 6 0 34'	

Erhebliche Inversion konnte nicht bemerkt werden.

2. Versuche bei höherer Temperatur:

a) 50 ccm Zuckerlösung wurden mit 0,08 gr Emulsin versetzt und bei 40 0 C. 5 Stunden stehen gelassen.

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 6 0 35'	Im 200 mm Rohr.
„	5 Stunden	+ 1 0 45'	

Temperaturerhöhnng wirkte also begünstigend.

b) Bei Anwendung von 0,02 gr Emulsin konnte auch bei einer Temperatur von 40 0 nach zweistündiger Einwirkungsdauer keine merkliche Inversion beobachtet werden.

3. Versuch mit und ohne Alkoholzusatz:

a) Ohne Alkoholzusatz: 0,25 gr Emulsin wurden zu einer Rohrzuckerlösung gesetzt, welche keinen Alkohol enthielt:

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 15 0 40'	Im 200 mm Rohr.
„	21 Tagen bei gewöhnl. Temp.	+ 3 0 40'	

b) 0,25 gr Emulsin wurden zu einer Rohrzuckerlösung gesctzt, welche 19 0 Volum-Procent Alkohol enthielt:

	Zeitdauer	Drehung	
nach	0 Minuten	+ 15 0 40'	Im 200 mm Rohr.
„	21 Tagen bei gewöhnl. Temp.	+ 15 0 39'	
„	164 „	+ 4 0 —'	

Alkohol hemmte also die Inversion im hohen Grade.

Versuche mit käuflichem Emulsin.

1. 0,02 gr Emulsin vermochten ebenfalls nicht bei 40° C. nach zweistündiger Einwirkungsdauer eine Rohrzuckerlösung merklich zu invertiren.

2. Versuche mit und ohne Alkoholzusatz:

a) Ohne Alkoholzusatz: 40 ccm einer Rohrzuckerlösung wurden mit 0,25 gr Emulsin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„ 21 Tagen	+ 11° 30′	

b) Mit Alkoholzusatz: 40 ccm einer Rohrzuckerlösung, welche 19 Volum-Procent Alkohol enthielt, wurden mit 0,25 gr Emulsin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen:

Zeitdauer	Drehung	
nach 0 Minuten	+ 15° 40′	Im 200 mm Rohr.
„ 21 Tagen	+ 15° 39′	
„ 164 „	+ 10° 40′	

Alkohol hemmte die Inversion.

Rückblick.

1. Emulsin scheint Rohrzucker nur sehr schwer invertiren zu können.
2. Höhere Temperaturen begünstigen die Inversion.
3. Alkohol wirkt hemmend auf die Inversion ein.
4. Verschiedene Präparate haben verschiedene Wirkungsintensität.

Studien über die Entwicklung der Frucht der Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus) sowie die Producte der Gährung des Heidelbeersaftes

von

Theodor Omeis.

Die Bedeutung des näheren Studiums der Fruchtreife auf chemischem Wege nicht blos für die Physiologie, sondern auch für die Beurtheilung der Producte der alkoholischen Gährung aus Fruchtsäften steht ausser allem Zweifel.

Um in dieser Richtung einen kleinen Beitrag zu liefern, wurde eine Versuchsweise unternommen, welche beabsichtigte, die chemischen Veränderungen zu studiren, welche die Frucht der Heidelbeere (Vaccinium Myrtillus) bei dem Reifen erleidet, andererseits auch den Gährungsprocess des Heidelbeerfruchtsaftes, sowie die Producte dieses Gährungsprocesses näher zu untersuchen.

Die Bestandtheile der Heidelbeeren sind nach Martini:

	%
Traubenzucker und Fruchtzucker	5,78
Lösliche Pektinstoffe Gummi und Fett Bläulich schwarzrother Farbstoff, eine gebundene organische Säure	0,555
Kerne, Schalen und Zellstoff	12,864
Aepfelsäure	1,341
Pektosin	0,256
Eiweiss	0,794
Wasser	77,552
Asche	0,858

und zwar ist dabei zu bemerken, dass Martini die freie Säure nur als Aepfelsäure, während John daneben auch Citronensäure und wenig Gerbsäure bestimmte.

J. König gibt in seinem Werke über „Nahrungsmittel" folgende Analyse an:

	%
Wasser	78,36
Freie Säure	1,66
Zucker	5,02
Asche	1,02.

A. Untersuchungen über die Reife der Frucht.

Die zu den nachfolgenden Untersuchungen über die Reife benutzten Beeren stammten aus der Umgegend von Erlangen und gelangten die entstielten Früchte zur näheren Prüfung.

Bei den Untersuchungen wurden berücksichtigt:

Der Wassergehalt, sowie der Gehalt an Trockensubstanz, Invertzucker, Rohrzucker, die Gesammtacidität und die Mengen der Mineralbestandtheile.

Das dabei angewandte Verfahren war folgendes:

Der Wassergehalt, resp. die Trockensubstanz wurde bestimmt, indem die Beeren bei 100 ^{0} C. 3 $^1/_2$ Stunden lang im Luftbade getrocknet wurden.

Die Gesammtmenge der freien Säure wurde ermittelt, indem man bestimmte abgewogene Mengen frischer entstielter Beeren im Mörser mit wenig Wasser vorsichtig zerdrückte, bis nach dem Abgiessen des Auszuges nach abermaligem gleichen Behandeln keine saure Reaction mehr wahrzunehmen war. Die saure Lösung wurde sodann in ein Becherglas gespült und mit $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge neutralisirt. Die Berechnungen beziehen sich auf Aepfelsäure, da neben dieser Säure wohl Citronensäure, aber keine Weinsäure gefunden werden konnte.

Zur Zuckerbestimmung wurden die entstielten Beeren wie bei der Aciditätsbestimmung mit wenig Wasser zerdrückt, in eine Porcellanschaale gespült, mit frisch gefälltem kohlensauren Kalke — zur Verhütung einer etwaigen Inversion — eingedampft, darauf mit 90 procentigem Alkohol wiederholt ausgezogen und filtrirt. Das alkoholische Filtrat wurde nun mit Thierkohle versetzt, stark concentrirt, wieder mit Wasser aufgenommen, nochmals filtrirt und endlich das Filtrat bis zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt. Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde zur Bestimmung des Glykosen, der andere Theil wurde zur Inversionsprobe verwendet.

Die Inversion wurde in der Weise ausgeführt, dass 50 ccm Wein mit 5—6 Tropfen concentrirter Salzsäure 5 Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt wurden. Die Zuckerbestimmung wurde alsdann gewichtsanalytisch nach Soxhlet vorgenommen.

Der Aschengehalt wurde festgestellt, indem man die frischen Beeren, welche bereits zur Trockensubstanzbestimmung dienten, langsam veraschte, hierauf mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak versetzte, vorsichtig eindampfte und glühte.

I. Am 9. Juni.

Die Beeren, welche nach einem kurzen Regen auf trockenem Boden gesammelt wurden, waren noch vollständig grün:

	%
Wassergehalt	82,55
Trockensubstanz	17,45
Gesammtsäure	0,65
Invertzucker	0,02
Gesammtzuckermenge nach der Inversion	0,19
Folglich aus der Differenz Rohrzucker .	0,17
Aschengehalt	0,72.

II. Am 25. Juni.

Die Beeren wurden nach andauernd trockenem Wetter gesammelt und wogen 100 Stück im Durchschnitt 10,179 gr.

Die Früchte waren mit Ausnahme des oberen Theiles der Fruchtknotenwand, welcher bereits einen röthlichen Ton besass, noch vollständig grün:

	%
Wassergehalt	76,874
Trockensubstanz	23,126
Gesammtsäure	1,62
Invertzucker	0,42
Nach der Inversion Zuckergehalt von . .	1,05
Folglich Rohrzucker	0,63
Aschengehalt	0,74.

III. Am 25. Juni.

Die Beeren, welche gleichzeitig mit denen unter II gesammelt wurden, waren vollständig roth gefärbt und wogen 100 Stück im Durchschnitt 16,687 gr:

	%
Invertzucker vor und nach der Inversion	1,90
Gesammtsäure	1,83
Aschengehalt	0,52.
Rohrzucker fehlt.	

IV. Am 7. Juli.

Die Beeren waren vollständig roth mit blauem Krönchen (oberer Theil der Fruchtknotenwand). 100 Stück wogen durchschnittlich 12,553 gr:

	%
Wassergehalt	79,47
Trockensubstanz	20,53
Gesammtsäure	1,58
Invertzucker vor und nach der Inversion	1,9
Aschengehalt	0,54.
Rohrzucker fehlt.	

V. Am 12. Juli.

Die Beeren wurden auf trockenem Boden gesammelt und waren vollständig reif. 100 Stück wogen im Durchschnitt 29,97 gr:

	%
Wassergehalt	83,5
Trockensubstanz	16,5
Invertzucker vor und nach der Inversion	5,06
Gesammtsäure	1,07
Aschengehalt	0,38
Rohrzucker fehlt.	

Der Mangangehalt der Asche betrug 2 % (als Mn_2O_3 berechnet), der Gehalt an Phosphorsäure war 17,3 %.

Zur besseren Veranschaulichung der analytischen Daten möge nachstehende Tabelle dienen:

	9. Juni	25. Juni		7. Juli	12. Juli
	Vollständig grüne Beeren	Grüne Beeren, welche schon den Uebergang in Roth zeigten	Rothe Beeren	Rothe Beeren, welche schon den Uebergang in Blau zeigten	Blaue Beeren
	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
Wassergehalt	82,55	76,874	—	79,47	83,5
Trockensubstanz	17,45	23,126	—	20,53	16,5
Acidität	0,65	1,62	1,82	1,58	1,07
Invertzucker	0,02	0,42	1,9	1,9	5,06
Rohrzucker	0,17	0,74	—	—	—
Asche	0,72	0,74	0,52	0,54	0,38

Aus dieser Uebersicht entnehmen wir, dass bis zum ersten totalen Farbenwechsel der Beeren eine allgemeine Zunahme der einzelnen aufgeführten Bestandtheile stattgefunden zu haben schien, während von diesem Stadium an ein progressives Sinken der Trockensubstanz, Acidität und der Asche eintrat, der Zuckergehalt hingegen in steter fortschreitender Zunahme war. Bezüglich des Zuckers sei erwähnt, dass derselbe in dem ersten Entwicklungsstadium der Beeren nicht nur als Fruchtzucker, sondern auch als Rohrzucker vorhanden ist.

B. Untersuchungen über den Heidelbeersaft, beziehungsweise Heidelbeerwein.

Das Material für die Untersuchungen über Heidelbeersaft stammte von der Firma Vollrath & Co. in Nürnberg, welche mir frischen Saft direct nach der Pressung bereitwilligst im August 1887 zur Verfügung stellte. Dieser Saft zeigte folgende Zusammensetzung:

	%
Spec. Gew. . . .	1,029
Extract	9,90
Asche	0,22
Zucker	4,39
Gesammtsäure . .	1,15

(als freie Aepfelsäure angenommen).

Dieser Saft diente nun zu folgenden Versuchen:

I. 2 Liter wurden bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zucker- und Hefezusatz in einem sterilisirten und mit Watte verstopften Kolben stehen gelassen.

II. 2 Liter wurden mit 10 % Rohrzucker und 60 gr frischer abgepresster Bierhefe versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

III. 2 Liter wurden mit 10 % Rohrzucker und 60 gr Bierhefe bei 25 ° C. stehen gelassen.

IV. 2 Liter wurden mit 10 % Rohrzucker und 60 gr Bierhefe bei circa 34 ° C. stehen gelassen.

V. 2 Liter wurden mit 25 % Rohrzucker und 60 gr Bierhefe versetzt, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

VI. 2 Liter wurden mit 25 % Rohrzucker und 60 gr Bierhefe versetzt, bei 25 ° C. stehen gelassen.

Nach 12 Tagen wurden von diesen einzelnen in Gährung begriffenen Säften je 1 Liter entnommen, derselbe im Rückflusskühler aufgekocht, zum Klären auf die Seite gestellt und hierauf in Flaschen, welche mit Kork, Draht und Siegellack gut verschlossen wurden, in einem Keller von 9 ° C.-Temperatur aufbewahrt.

Nach 16 Tagen wurden ferner die Reste der sämmtlichen Saftproben im Rückflusskühler aufgekocht, von den Trübungen durch Absitzenlassen und Decantiren befreit, und ebenfalls in gut verschlossenen Flaschen dem Keller übergeben.

Das so vorbereitete Material diente nun zu eingehenden Prüfungen über die Veränderungen beim Gährungsprocesse unter den verschiedenartigsten Bedingungen.

Nach einem halben Jahre wurden die Proben wieder dem Keller entnommen und untersucht. Die Untersuchung erstreckte sich auf Feststellung des specifischen Gewichtes, des Extractgehaltes, der Mineralbestandtheile, der Gesammtsäure, des Glyceringehaltes, des Alkohol- und Zuckergehaltes, sowie der Essigsäure.

Die nachfolgende Tabelle gibt in übersichtlicher Weise die erhaltenen Zahlen.

Heidelbeersaft.

Temperatur	Zeitdauer	Spec. Gew.	Extrakt	Mineral-bestand-theile	Ge-sammt-Säure	Gly-cerin	Alkohol-Gew.	Zucker	Essig-säure
			Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent	Procent
—	—	1,029	9,93	0,22	1,15	—	—	4,39	—
Vergährung.									
Ohne Zucker- und Hefezusatz.									
Bei gewöhnl. Temperatur	Nach 12tägig. Gährdauer	1,0082	3,38	0,258	1,36	0,35	2,3	0,21	—
	Nach 16tägig. Gährdauer	—	3,37	0,26	1,976	0,34	2,2	0,23	—
10 % Zuckerzusatz und Hefezugabe (60 g per 2 Liter).									
Bei gewöhnl. Temperatur	Nach 12tägig. Gährdauer	1,00148	3,62	0,29	1,04	0,766	7,73	0,04	0,048
	Nach 16tägig. Gährdauer	1,0017	3,62	0,29	1,05	0,76	7,73	0,04	0,054
Bei 25° C. Temperatur	Nach 12tägig. Gährdauer	1,0015	3,5	0,29	1,04	0,73	7,53	0,056	0,052
	Nach 16tägig. Gährdauer	1,0015	3,5	0,29	1,02	0,67	7,42	0,08	0,06
Bei 35° C.	Nach 16tägig. Gährdauer	1,00215	3,5	0,29	1,02	0,63	6,86	0,04	0,05
25 % Zuckerzusatz und Hefezugabe (60 g per 2 Liter).									
Bei gewöhnl. Temperatur	Nach 12tägig. Gährdauer	1,0185	9,34	0,34	1,058	0,88	10,7	4,48	0,115
	Nach 16tägig. Gährdauer	1,0100	7,2	0,346	1,055	1,00	12,08	2,2	0,123
Bei 25° C.	Nach 12tägig. Gährdauer	1,013	7,80	0,35	1,03	0,95	11,38	2,86	0,116
	Nach 16tägig. Gährdauer	1,012	7,8	0,36	1,049	0,937	11,66	2,51	0,1176

Ueber Thiercellulose

von

R. Schütze.

Die früheren Arbeiten von Schmidt[1]), Löwig und Kölliker[2]), Payen[3]), Schacht[4]), Schlossberger[5]), zuletzt vor Allem Schäfer[6]) haben auf das Bestimmteste festgestellt, dass der wesentliche Bestandtheil der Mäntel der Tunicaten als Cellulose aufzufassen ist, beziehungsweise aus einer stickstofffreien Substanz besteht, welche eine mit der Pflanzencellulose übereinstimmende Elementarzusammensetzung besitzt und in ihren sonstigen Eigenschaften ebenfalls mit der Cellulose übereinstimmt. Eine grössere Anzahl von Phallusia mammillaris, welche zu Gebote stand, wurde auf Veranlassung von Professor Dr. Hilger einer Untersuchung unterzogen, welche beabsichtigte, einerseits die Cellulose des Mantels zu isoliren, andererseits auch festzustellen, ob nicht auch Fettsubstanzen oder verwandte Körper vorhanden sind, endlich auch noch die Mineralbestandtheile zu berücksichtigen.

Die möglichst sorgfältig rein präparirten Mäntel wurden zunächst 5—6 Tage lang mit Wasser ausgekocht, das stark aufgequollene Material abwechselnd mit 20 % Kalilauge und 10 % Salzsäure wiederholt in der Siedhitze behandelt, mit Wasser wieder ausgewaschen, endlich noch mit Flusssäure und Chlorwasser in der Kälte kurze Zeit in Berührung gelassen. Es resultirte nach dem Trocknen eine grauweisse Substanz, welche bei der Verbrennung folgende Werthe gab:

---

[1]) Zur vergleichenden Physiologie der Wirbellosen. Braunschweig. 1845.

[2]) Annales des sciences naturelles. III. Serie. Tome cinquième. 193. 1846.

[3]) Ebendaselbst.

[4]) Müller's Archiv. 1851. S. 185.

[5]) Thierchemie. S. 251.

[6]) Annal. Chem. Pharmac. 160. 312.

		Cellulose verlaugt
C = 43,47 %		C = 44,4 %
H = 6,25 %		H = 6,2 %.

Folgendes Verhalten zeigte die Substanz gegen Reagentien:

Kupferoxydammoniak löste vollständig, aus welcher Lösung verdünnte Schwefelsäure wieder Ausscheidung hervorrief. Chlorzinkjodlösung, sowie auch Jod und Schwefelsäure färben roth bis violett. Fuchsinlösung färbte, während Phloroglucin und Salzsäure ohne Reaction war. Bei Einwirkung von Salpeter- und Schwefelsäure bildete sich ein leicht explodirendes Cellulosenitrat, das theilweise in Aether löslich war.

Bei Einwirkung von 10 % Schwefelsäure bei 100 ° in einer Druckflasche wurde eine Fehling'sche Lösung stark reducirende Flüssigkeit erhalten; auch zeigte diese Lösung bei Einwirkung von Hefe Gährungserscheinungen, Entwicklung von Kohlensäure.

Eine Anzahl langsam getrockneter Mäntel wurde mittelst siedenden Aethers längere Zeit extrahirt. Die ätherische Lösung lieferte nach der Verdunstung einen geringen Rückstand, der vorwiegend aus einem Gemenge von Fett und freien Fettsäuren und einer geringen Menge Cholesterin bestand. Es waren nachzuweisen Oelsäure, Valeriansäure, wahrscheinlich auch Palmitin- und Stearinsäure.

Die mit Aether extrahirten Mäntel wurden verbrannt und vollkommen eingeäschert. Die hinterbliebene Asche wurde mit Wasser vollkommen ausgekocht. Der in Wasser unlösliche Theil bestand aus:

	%
Kieselsäure	2,76
Thonerde	9,52
Eisenoxyd	15,81
Phosphorsäure (an Eisenoxyd und Thonerde gebunden)	12,72
Phosphorsaurem Kalk	3,94
Kohlensaurem Kalk	49,22
Kohlensaurer Magnesia	6,03.

Das Verhalten der Chinabasen gegen Xylol und das Mayer'sche Reagens

von

A. J. Swaving und **A. Hilger.**

Bei einer grösseren kritischen Arbeit über die Bestimmungsmethoden des Alkaloïdgehaltes der Chinarinden war Veranlassung gegeben, die Löslichkeitsverhältnisse der Chinaalkaloïde in Xylol Sdpkt. 136—139 ^{0} (Gemenge von Para- und Metaxylol) festzustellen. Die hiebei erhaltenen Resultate, die der Mittheilung werth erscheinen, sind folgende:

1	Theil	Chinin	löst	sich	bei	15 ^{0}	C.	in	909	Theilen	Xylol
„	„	„	„	„	„	138 ^{0}	„	„	155	„	„
						(Sdpkt. d. angewendeten Xylol)					
„	„	Cinchonin	„	„	„	15 ^{0}	C.	in	7407	„	„
„	„	„	„	„	„	138 ^{0}	„	„	170	„	„
„	„	Chinidin	„	„	„	15 ^{0}	„	„	211	„	„
„	„	„	„	„	„	138 ^{0}	„	„	8	„	„
„	„	Cinchonidin	„	„	„	15 ^{0}	„	„	2222	„	„
„	„	„	„	„	„	138 ^{0}	„	„	7,8	„	„

Die Mayer'sche Lösung, eine Lösung von Quecksilberjodidjodkalium (13,546 gr $HgCl_2$ und 49,8 gr SLJ in Wasser gelöst und zum Liter verdünnt) verhält sich gegen die Alkaloïde Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin folgendermassen:

1	ccm	der	Lösung	entspricht	= 0,0106	Chinin,
„	„	„	„	„	= 0,0092	Chinidin,
„	„	„	„	„	= 0,0079	Cinchonin,
„	„	„	„	„	= 0,0091	Cinchonidin.

Ueber die Löslichkeit einiger Alkaloïde und deren Salze in chemisch reinem absoluten Aether

von

K. Tamba (Tokio).

Die vielfach widersprechenden Angaben über die Löslichkeit der besonders bei forensischen Arbeiten in Betracht kommenden Alkaloïde in Aether veranlassten mich, auf Veranlassung von Prof. Dr. Hilger, meinem hochverehrten Lehrer, Versuche über die Löslichkeit einer Anzahl Alkaloïde in Aether bei 17^0 C. und in siedendem Aether anzustellen, deren Resultate folgen.

Der zu den Versuchen dienende Aether war zunächst mit Natrium behandelt, dann wiederholt über Calciumoxyd und wasserfreiem Kupfersulfat rectificirt worden.

I. Versuchsreihe.

In 0,25 gr Alkaloïd oder dessen Salz wurde pulverisirt, lufttrocken in gleich grossen Kolben mit 15 gr Aether übergossen und 24 Stunden bei 17^0 C. wohl verschlossen stehen gelassen.

Diese Lösung wurde hierauf durch ein gewogenes Filter in einen gewogenen Kolben filtrirt, das Filter noch mit 2 gr Aether nachgewaschen. Auf dem Filter wurde mit Vorsicht die gesammte unlöslich gebliebene Menge des Alkaloïdes gesammelt. Das Filtrat wurde bei mässiger Wärme verdunstet und der Kolben hierauf 1 Stunde über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen, dann gewogen. Das Filter, welches das ungelöste Alkaloïd enthielt, wurde ebenfalls eine halbe Stunde über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet und dann gewogen. Mit jedem Alkaloïde und Alkaloïdsalze wurden drei Versuche gemacht, welche folgende Mittelzahlen mit Vergleichung der gelösten und ungelösten Mengen ergaben.

15 gr absoluten Aethers haben gelöst:

	gr		%
Strychnin	0,00348	=	0,0232
Morphin	0,0035	=	0,0250
Brucin	0,0755	=	0,5033
Atropinsulfat . . .	0,0010	=	0,0070
Strychninmitrat . .	0,0002	=	0,0013
Morphinsulfat . . .	0,0005	=	0,033
Narcotin	0,0580	=	0,387
Narceïn	0,0005	=	0,0033
Thebain	0,0785	=	0,5233
Veratrin	0,2290	=	1,527
Colchicin	0,0765	=	0,510.

II. Versuchsreihe.

Zur Ermittelung der Löslichkeit in siedendem Aether wurden ebenfalls je 0,25 gr Alkaloïd oder Alkaloïdsalz in Kolben, welche mit Rückflusskühler abgeschlossen waren vorsichtig erwärmt und während 5 Minuten im Sieden erhalten. Die sich hierauf anreihende Filtration und weitere Behandlung geschah wie bei der ersten Versuchsreihe. Als Resultate im Betreffe der Löslichkeit wurden folgende Thatsachen, als Mittel von drei Versuchen festgestellt.

15 gr siedenden absoluten Aethers lösten:

	gr		%
Strychnin	0,0085	=	0,057
Morphin	0,0085	=	0,0570
Atropinsulfat	0,002	=	0,0133
Strychninnitrat . . .	0,002	=	0,0133
Morphinsulfat	0,001	=	0,007
Brucin	0,0720	=	0,480
Narcotin	0,102	=	0,680.

III. Versuchsreihe.

Um zu erfahren, wie sich die Alkaloïde und deren Salze gegen Aetherdampf und siedenden Aether bei längerer Einwirkung verhalten, wurden je 1 gr Alkaloïd mit feinem, reinen, gut ausgewaschenem Quarzsande gemischt, in einer Papierpatrone in einem

dem Soxhlet'schen Principe nachgebildeten Extractionsapparate von kleineren Dimensionen behandelt, indem 20 ccm absoluten Aethers zur Extraction benützt wurden und während 40 Minuten die Thätigkeit des Apparates aufrecht erhalten wurde. Die nach Unterbrechung der Extractionsarbeit im zuvor gewogenen Kölbchen enthaltene ätherische Alkaloïdlösung wurde bei mässiger Wärme verdunstet und wie oben weiter behandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Es wurden gelöst:

	gr		%
Strychnin	0,061	=	0,305
Morphin	0,026	=	0,130
Morphinsulfat	0,0155	=	0,075
Strychninnitrat . . .	0,011	=	0,055
Atropinsulfat	0,013	=	0,065
Brucin	0,453	=	0,765
Narcotin	0,254	=	2,545.

Die vorliegenden Resultate beweisen zur Genüge, dass von einer absoluten Unlöslicheit der Alkaloïdsalze in Aether keine Rede sein kann, ferner auch die Löslichkeitsverhältnisse der Alkaloïde in Aether sehr abhängig von der Art und Weise, unter welcher der Aether einwirkt, sind, Thatsachen, welche wohl bei forensischen Arbeiten vor Allem Berücksichtigung verdienen.

Beiträge zum Nachweise der Cyanverbindungen in forensischen Fällen

von

A. Hilger und **K. Tamba.**

Der Nachweis der Cyanverbindungen in Leichentheilen, erbrochenen Massen, Speiseresten u. s. w. ist im Allgemeinen auf die leichte Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffes, der leichten Zersetzbarkeit besonders der in Wasser löslichen Metallcyanide durch Säuren, schon durch Luft, Kohlensäure, Weinsäure, verdünnte Mineralsäuren, endlich auch die ebenfalls thatsächlich bewiesene Cyanwasserstoffabscheidung aus Ferrocyanverbindungen durch die genannten Agentien gegründet. Die bei solchen Operationen erhaltenen Destillate werden mit Schärfe durch die äusserst zuverlässigen Reactionen, welche wir zur Erkennung der freien Cyanwasserstoffsäure besitzen, charakterisirt.

Zur Erkennung von Cyaniden neben Ferrocyaniden bestehen mancherlei Vorschläge, über deren Bedeutung Meinungsdifferenzen wohl zulässig sind. Man schlägt vor, die Fähigkeit des Cyanwasserstoffes, durch gefällten kohlensauren Kalk nicht neutralisirt zu werden gegenüber der Ferrocyanwasserstoffsäure, welche dadurch neutralisirt wird, zur Trennung der Ferrocyanide von den Cyaniden zu benützen, um hierauf durch Destillation bei 50 ^{0} die Cyanwasserstoffsäure zu scheiden. Ebenso führt Jacquemin den Nachweis von Cyanwasserstoff oder Kaliumcyanid neben Ferrocyankalium durch die von ihm festgestellte Fähigkeit der Cyanwasserstoffsäure durch zweifach kohlensaures Natron nicht gebunden zu werden, ebenso auf die leichte Kohlensäureabgabe von Seiten des doppeltkohlensauren Natriums durch die Wärme, wodurch die Zersetzung von Kaliumcyanid leicht bewerkstelligt wird.

Auch schlägt Barfoed vor, zum Nachweis freier Blausäure und Cyaniden neben Ferrocyankalium die Fähigkeit des Aethers zu benützen, aus wässrigen Lösungen die freie Blausäure, sowie

Quecksilbercyanid beim Schütteln aufzunehmen. Noch genug der Vorschläge existiren in unserer Literatur, welche jedoch hier keine Stellen finden sollen, wegen denen wir auf die erschöpfenden Werke von R. Otto[1]) und Dragendorff[2]) verweisen.

Unsere Aufmerksamkeit war zunächst auf die empfindliche, vielgepriesene Nachweisung von freiem Cyanwasserstoff durch mit Spuren von Kupfersulfat versehenen Quajakharzpapier gerichtet, welche in der That an der entstehenden Blaufärbung minimale Mengen von Cyanwasserstoff erkennen lässt.

Versuche sollten die Untauglichkeit dieser Reaction bei gleichzeitiger Gegenwart der verschiedenartigsten störenden Einflüsse beweisen, eventuell Thatsachen feststellen, welche die Schärfe der Reaction beeinträchtigen.

Es wurden zur Entscheidung dieser Frage Destillationsversuche mit Wasser ausgeführt, dem verschiedenartige flüchtige Substanzen zugesetzt wurden, nämlich Ligroïn, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Alkohol, Aldehyd, Essigäther, Petroleumäther, Schwefelammonium, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Phenol.

Die Destillation wurde in einer kleinen Retorte ausgeführt, welche mit einem Vorstosse verbunden war, der in einen Kühler wieder einpasste, welch' letzterer in einen wenig Wasser enthaltenden Kolben eintauchte. Die Temperatur wurde allmählig bis 100 ^{0} gesteigert. In den Vorstoss wurde bei jedem neuen Versuche ein Papierstreifen gebracht, welcher mit frischbereiteter Quajaktinctur getränkt war und wenige Tropfen einer Kupfersulfatlösung (1 : 2000) enthielt.

Bei der Destillation mit Schwefelkohlenstoff, Ligroïn, Petroleumäther wurde jeweilen das Quajakpapier schon bei 70—80 ^{0} blau, später bei 100 ^{0} wieder entfärbt, Alkohole, Aether der Fettreihe, sowie die Bensolderivate waren ohne Einfluss auf das Quajakpapier, während flüchtige Fettsäuren, Ketone, Aldehyde theils stark färbten, hie und da auch ohne Einfluss blieben. In den Destillaten war niemals mittelst Quajaktinctur eine Blaufärbung erhalten worden.

---

[1]) Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von R. Otto. 6. Auflage. 1884.

[2]) Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften von Dr. Dragendorff. 6. Aufl. 1888.

Wir sehen aus diesen Resultaten, wie verwerflich und unzuverlässig die Anwendung von Quajakpapier in der bei den Versuchen benützten Art, welche leider noch in der Praxis zur Anwendung gelangt, ist, besonders wie bedeutungslos auch diese Cyanwasserstoff-Nachweisung ist, wenn dieselbe beim Oeffnen der Leibeshöhle während der Section benützt wird.

Handelt es sich um die Anwendung der an und für sich sehr empfindlichen Quajakprobe zur Erkennung der Cyanwasserstoffsäure in Destillaten, so bleibt es nach unseren Erfahrungen auch immer empfehlenswerther den Papierstreifen nicht zu verwerthen, sondern der zu prüfenden Flüssigkeit einen Tropfen Quajaktinctur (frisch bereitet) und dann einen Tropfen Kupfersulfatlösung, am besten in einer Porcellanschaale oder auf einem Teller, zuzusetzen.

Ferner ist darauf hinzuweisen, dass es bei der Prüfung von Destillaten auf Blausäure bei forensischen Arbeiten immer zweckmässig erscheinen muss, das erste Destillat mit kohlensaurem Natrium schwach zu übersättigen, dann im Wasserbade zur Trockne zu bringen und hierauf den Verdampfungsrückstand nach dem Wiederauflösen in Wasser abermals bei 50° im Kohlensäurestrome der Destillation zu unterwerfen, wodurch sicher Destillate, frei von jeder störenden Beimengung erhalten werden, welche zu allen Proben auf Cyanwasserstoff geeignet sind.

Diesen Versuchen reihten sich weitere an, dahin gerichtet, festzustellen, bei welchen Temperaturen die Cyanide durch Kohlensäure zersetzt würden und wie es mit der Zersetzbarkeit der Ferrocyanide sich verhält.

Zahlreiche Versuche haben in dieser Richtung folgende Thatsachen festgestellt:

1. Kaliumcyanid und die leicht löslichen Metallcyanide werden mit Ausnahme von Quecksilbercyanid schon in der Kälte durch Kohlensäure zerlegt. In der Wärme bei 50—80° geht die Zersetzung sämmtlicher auch des Quecksilbercyanides leicht von statten.
2. Die in Wasser unlöslichen Cyanide werden, in Wasser vertheilt, bei 100° im Kohlensäurestrome zerlegt.
3. Ferro- und Ferricyankalium werden in wässriger Lösung durch Kohlensäure erst zwischen 80 und 100° unter Bildung von Cyanwasserstoff zerlegt. Berlinerblau und Ferrocyankupfer erfahren in Wasser vertheilt die Zerlegung durch Kohlensäure bei 100°.

4. Lösungen der Ferrocyanide in Wasser, sowie unlösliche in Wasser vertheilte Ferrocyanide werden beim Kochen unter Cyanwasserstoffbildung zerlegt.

5. Lösungen von Ferro- und Ferricyaniden, welche mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht wurden, liefern bei der Destillation im Kohlensäurestrome bei 50—60 ⁰ keinen Cyanwasserstoff.

Im Betreffe der Erkennung von Cyaniden neben Ferrocyaniden waren die Versuche auf Prüfung der bis jetzt als zweckmässig anerkannten Vorschläge gerichtet. Wurde feuchtes, frischgefälltes Calciumcarbonat mit Blausäure enthaltenden Flüssigkeiten, die 0,01—2 % CyH enthielten, gelinde erwärmt, hierauf filtrirt, so zeigten die Destillate immer nach der Neutralisation mit 1/100 Normalalkali stets einen nicht unmerklichen Verlust an freier Cyanwasserstoffsäure, ein Beweis, dass die Widerstandsfähigkeit der Cyanwasserstoffe gegenüber frisch gefälltem Calciumcarbonat keine absolute ist. Werden andererseits Lösungen von Ferro- und Ferricyankalium mit Weinsäure versetzt mit frisch gefälltem Calciumcarbonat übersättigt und hierauf bei 100 ⁰ destillirt, so erhält man stets Blausäure enthaltende Destillate.

Von Interesse waren ferner einige Versuche im Betreffe der Jacquemin'schen Methode.

10 gr Bittermandelwasser von 0,01 % CyH wurden mit 30 ccm Wasser in einem Kohlensäureentwicklungsapparat entsprechender Form mit chemisch reinem doppelt kohlensaurem Natrium, frei von neutralem Salze, zusammengebracht und bei verschiedenen Temperaturen die Kohlensäuremengen durch Einleiten in 30 gr Barytwasser in der Weise bestimmt, dass der ausgeschiedene kohlensaure Baryt rasch getrennt und mittelst 1/10 Normalsalzsäure bestimmt wurde. Diesen Versuchen parallel gingen unter denselben Bedingungen ausgeführte, bei welchen nur doppelt kohlensaures Natron mit reinem Wasser zur Anwendung kamen. Aus zahlreichen Versuchen ergaben sich als Mittel folgende Resultate:

Bei 0 ⁰ und 1/2 stündigem Stehen kam keine Kohlensäureentwicklung zu Stande, bei 50 ⁰ lieferten die Versuche mit reinem Wasser 0,011 CO_2, mit Bittermandelwasser 0,0124, bei 90 ⁰ mit reinem Wasser 0,0636 CO_2, mit Bittermandelwasser 0,0825 CO_2,

bei 100⁰ mit reinem Wasser 0,0902 CO_2, mit Bittermandelwasser 0,129 CO_2. Cyanwasserstoffsäure kann demnach in verdünnter Lösung auch durch doppelt kohlensaures Natron neutralisirt werden.

Es sei hier auch der leichten Umwandlung des Natriumbicarbonates in Natriumcarbonat gedacht, welche erfahrungsgemäss in wässriger Lösung besonders in der Wärme stattfindet, und dadurch die Jacquemin'sche Methode unzuverlässig macht.

Alle Versuche, welche sich in analoger Richtung anreihten, führten endlich zum Resultate, dass der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure, löslichen Cyaniden, wenn solche allein oder neben Ferrocyaniden vorhanden sind, mit Sicherheit gelingt, wenn die betreffenden Objecte (Flüssigkeiten, breiförmige Massen etc.) zuerst mit Weinsäure versetzt, dann allmählig mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht und hierauf im Kohlensäurestrome bei einer **60**⁰ nicht übersteigenden Temperatur in einem Destillationsapparate längere Zeit behandelt werden. Die erhaltenen Destillate sind dann mit den anerkannt brauchbaren Reagentien auf Cyanwasserstoff zu prüfen. Sind Ferrocyanide ausgeschlossen, so genügt zum Nachweis der Cyanverbindungen überhaupt ein Destillationsprocess bei 60⁰ im Kohlensäurestrome ohne Anwendung von Weinsäure.

Noch sei endlich eines Versuches gedacht, welcher angestellt wurde, um die Zersetzbarkeit verdünnter Cyanwasserstoffsäure, Cyankalium, in Mischung mit Blut kennen zu lernen.

250 gr Blut wurden mit 20 ccm 0,01 % Bittermandelwasser vermischt, ebenso auch 250 gr Blut mit 0,1 % Cyankalium. Diese Blutmassen wurden in offenen Gefässen bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach sechs Tagen war in beiden Blutmassen noch Cyanwasserstoff nachzuweisen, nach acht Tagen war der Nachweis unmöglich.

Beitrag zum gerichtlich-chemischen Nachweis von Opium, unter specieller Berücksichtigung von Morphin, Narcotin und Codeïn

von

Paul Küster und **A. Hilger.**

Bei der hervorragenden Stellung, die das Opium und seine Alkaloïde in unserem Arzneischatze einnimmt, bei der dadurch bedingten ausgedehnten Verwendung, die es in der medicinischen Praxis erfährt, ist die Möglichkeit einer Opiumvergiftung, sei es einer zufälligen oder absichtlichen, ziemlich nahe gerückt. In der That beweisen die statistischen Angaben von Taylor[1]) und Husemann[2]), dass die Opiumvergiftungen nicht zu den Seltenheiten gehören. Um ein besonders überzeugendes Beispiel herauszugreifen, sei hier erwähnt, dass in England im Jahre 1837 die Zahl der Vergiftungen mit Opium 198 von 527 Vergiftungen überhaupt, betrug. [3])

Es ist begreiflich, dass sich mit dem Auftreten derartiger Vergiftungsfälle sehr bald das Bedürfniss geltend machte, möglichst zuverlässige Methoden zum Nachweis derselben zu besitzen. Was den Nachweis der Opiumalkaloïde anbelangt, so fällt derselbe, selbstverständlich mit einigen Modificationen, in den Rahmen der für die Alkaloïde im Allgemeinen vorgeschlagenen Methoden. Bei dem Suchen nach passenden Verfahren zur Ausmittelung der Alkaloïde machte sich sehr bald der Umstand geltend, dass es sehr schwierig ist, ein Alkaloïd so frei von fremden Beimengungen zu erhalten, dass es mit seinen speciellen Reagentien deutliche Reactionen gibt.

---

1) Die Gifte, Cöln 1883. Bd. I. S. 428.
2) Handbuch der Toxicologie, Berlin 1862. S. 63 u. 353.
3) Medic. Gaz. XXV. p. 204.

Dies ist jedoch ein Erforderniss, auf welches der forensische Chemiker in keinem Falle verzichten kann. Wenn man bedenkt, dass man es bei den Alkaloïdvergiftungen mit verhältnissmässig geringen Quantitäten des Giftes zu thun haben wird, wenn man ferner bedenkt, dass die Beschaffenheit der zur Untersuchung gelangenden thierischen Objecte, — Eingeweide, Mageninhalt, Blut — eine der reinen Abscheidung des Giftes möglichst ungünstige ist, so kann man sich leicht ein Bild machen von den Schwierigkeiten, die der Aufstellung einer, gute Resultate liefernden, Methode entgegentreten. Dazu kommt noch die seit zwei Decennien aufgetauchte und immer mehr in den Vordergrund tretende Frage der Ptomaine oder Leichenalkaloïde, einer Klasse von Körpern, die sich spontan bei der Verwesung thierischer Gewebe bilden, und von denen eine Anzahl ähnliches Verhalten zeigen, wie die wirklichen Alkaloïde, sowohl gegen Lösungsmittel als auch gegen Reagentien.

Die mannigfaltigen Methoden zur Abscheidung der Alkaloïde mögen zunächst in kurzen Umrissen eine Stelle finden.

Nur geschichtliches Interesse beansprucht das Verfahren, welches Dublanc[1]) zur Auffindung von Morphin in Anwendung brachte. Derselbe fällte die zu untersuchende organische Substanz mit alkoholischer Galläpfeltinktur, filtrirte und behandelte das alkoholische Filtrat, welches gerbsaures Morphin in Lösung enthielt, mit Gelatine, um auf diese Weise das Morphin wieder frei zu machen.

Mit Recht verwirft Orfila[2]) dieses Verfahren aus folgenden Gründen:

1. Die Methode gibt kein Mittel an die Hand zur Abtrennung der Fette.
2. Sie sorgt nicht für die gehörige Abscheidung der Farbstoffe.
3. Verunreinigungen mit gerbsaurem Glutin sind nicht zu vermeiden.
4. Die Verbindungen der Gerbsäure mit anderen organischen Substanzen sind nicht immer unlöslich und bleiben mit dem etwa vorhandenen Alkaloïd nach dem Verdunsten des alkoholischen Filtrates zugleich im Rückstand.

---

[1]) Journal d. Pharmacie. X. S. 425.

[2]) Kauzmann, Dissert. Dorpat 1868.

Ebenso wird die Methode von Lassaigne bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft keinen Vertreter finden, wenn auch dieselbe der später von Stas[1]) in Anwendung gebrachten einen kleinen Schritt näher rückt.

Lassaigne extrahirt die Substanz — ist sie flüssig, so wird sie erst bei gelinder Temperatur zur Trockene gebracht — mit Alkohol, verdunstet denselben, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und überlässt den Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Mit dem hinterbleibenden Rückstande macht er dann direct die Alkaloïdreactionen. Später macht Lassaigne selbst den Vorschlag, die wässrige Alkaloïdlösung mit bas. essigsaurem Bleioxyd zu fällen, um die darin noch enthaltene organische Substanz zu entfernen. Er erhielt auf diese Weise ein ziemlich farbloses Filtrat, allein Stas[2]) weist nach, dass beim Ausfällen der überschüssigen Bleioxyde mit Schwefelwasserstoff dieser, besonders beim Erwärmen, einige organische Verbindungen eingeht, die stark gefärbt sind und so die ganze Arbeit illusorisch machen. Zugleich gibt Stas Vorschläge zu einem nach ihm benannten Verfahren zur Ausmittelung der Alkaloïde, welches mit einigen von Otto vorgeschlagenen Modificationen neben dem Erdmann-Uslar'schen und dem Dragendorff'schen Verfahren das am meisten in Anwendung befindliche ist.

Begründet ist das Stas-Otto'sche Verfahren auf das Verhalten der Alkaloïde gegen verschiedene Lösungsmittel und auf die Thatsachen, dass die meisten Alkaloïde aus alkalisch-wässriger Lösung mit Aether, Chloroform, Amylalkohol, je nach der Art des Alkaloïdes, ausgeschüttelt werden können, während sie sich aus saurer-wässriger Lösung nicht oder nur spurenweise ausschütteln lassen, dass dagegen aus dieser sauren-wässrigen Lösung färbende Stoffe in den Aether übergehen und so zugleich eine einfache Methode der Reinigung geboten ist. Man verfährt also nach dem Stas-Otto'schen Verfahren folgendermassen:

Die zu untersuchenden Objecte werden mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die Auszüge bei einer Temperatur von 35 ° C. von dem Alkohol befreit und der saure-wässrige Rückstand wird

---

[1]) Annalen der Chemie. Bd. 84. S. 380.
[2]) ibidem.

so lange mit Aether geschüttelt, als dieser noch färbende Substanzen aufnimmt. Ist dies nicht mehr der Fall, so hebt man den Aether ab, macht den Rückstand alkalisch und schüttelt zunächst wieder mit Aether. Von den uns speciell interessirenden Alkaloïden werden Narcotin und Codeïn von dem Aether aufgenommen. Zur Ausschüttelung des Morphins bedient sich Stas des Amylalkohols.

Wesentlich verschieden von dem Stas-Otto'schen ist das Verfahren von Erdmann und Uslar[1]). Dieselben extrahiren nicht mit weinsäurehaltigem Weingeist, sondern mit salzsäurehaltigem Wasser, indem sie das Object mit Wasser zu einem dünnen Brei anrühren und diesen, nachdem er angesäuert ist, bei einer Temperatur von 70—80 ° C. digeriren. Nach zweimaliger Extraction vereinigen sie die jedesmal abgepressten Flüssigkeiten, machen dieselben mit Ammoniak alkalisch und dampfen unter vorwaltender alkalischer Reaction zur Trockene ein. Als Extractionsmittel des Trockenrückstandes bedienen sie sich in ausgedehntem Masse des Amylalkohols. Ihr Extractionsverfahren gründen sie ebenfalls auf die Thatsache, dass die Alkaloïde aus saurer Lösung nicht aufgenommen werden von Amylalkohol, sondern nur Fette, Farbstoffe und andere verunreinigende Substanzen.

Ein drittes Verfahren zur Ausmittelung der Alkaloïde ist das von Dragendorff[2]). Als Lösungsmittel für Alkaloïde sucht er den Amylalkohol möglichst zu vermeiden, schlägt dagegen in vielen Fällen Benzol vor, so auch bei Narcotin und Codeïn, während er bei Morphin auf den Amylalkohol zurückkommt. Das Dragendorff'sche Verfahren ist kurz folgendes:

Das zu untersuchende Object wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser mehrmals bei einer Temperatur von 50 ° C. extrahirt, die vereinigten Auszüge werden bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und dann mit ihrem vierfachen Volumen Weingeist versetzt. Nach 24 stündiger Maceration wird von den abgeschiedenen Stoffen abfiltrirt, das Filtrat von dem Alkohol befreit und der saure-wässrige Rückstand zur Entfernung von störenden Beimengungen mit Benzol geschüttelt. Werden keine färbenden Substanzen mehr an Benzol abgegeben, dann wird dasselbe abgehoben, die wässrige Flüssigkeit

---

[1]) Annalen der Chem. u. Pharmac. Bd. 120. S. 121 u. 360.

[2]) „Gerichtl.-chemische Ermittelung von Giften." 3. Aufl. S. 117 u. ff.

mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun wiederholt mit Benzol geschüttelt. Diese Benzolauszüge enthalten die — in Benzol überhaupt löslichen — Alkaloïde in so reinem Zustande, dass sie in den meisten Fällen direct mit den speciellen Reagentien nachgewiesen werden können.

Von anderen Vorschlägen, die meist nur Modificationen der in Obigem erwähnten Verfahren sind, sollen hier noch folgende erwähnt werden:

Husemann schliesst sich im Wesentlichen an das Verfahren Dragendorff's an, indem er die sauren wässrigen Auszüge, wenn dieselben mit schleimigen Stoffen verunreinigt sind, mit Alkohol versetzt und auf diese Weise die Schleimstoffe präcipitirt. Das alkoholische Filtrat wird soweit verdunstet, dass es noch eine Filtration zulässt und dann mit Chloroform geschüttelt, nachdem es vorher alkalisch gemacht worden war.

Prollius[1]) empfiehlt, die zu untersuchenden Objecte mit weinsäurehaltigem Weingeist zu extrahiren, den Weingeist zu verdampfen, den sauren Rückstand mit Wasser aufzunehmen, die Lösung zu filtriren, alkalisch zu machen und mit Chloroform zu schütteln. Die Chloroformausschüttelungen sollen, mit drei Theilen Weingeist gemischt, verdampft werden.

Thomas[2]) zieht die zu untersuchenden Objecte mit essigsäurehaltigem Wasser aus, macht das Filtrat alkalisch und schüttelt mit Chloroform. Das zum Theil ungelöst bleibende Morphin kann nachher mit Amylalkohol ausgeschüttelt werden.

Focke lässt bei fettreichen Leichentheilen mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahiren, den Alkohol verjagen, den Rückstand in Wasser aufnehmen und dann mit Barytwasser im Ueberschuss versetzen. Nach mehrstündigem Stehen versetzt er mit verdünnter Schwefelsäure bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt, neutralisirt mit Chlorbarium, filtrirt wieder, verdunstet das Filtrat auf dem Wasserbade, nimmt mit absolutem Alkohol auf, verdunstet den Alkohol, nimmt den Rückstaud in saurem Wasser auf und schüttelt mit Aether. Nach dem Entfernen des Aethers macht er alkalisch und schüttelt zum Nachweis des Morphins mit Amylalkohol.

---

[1]) Chem. Centralblatt 1857. S. 231.

[2]) Zeitschrift f. anal. Chemie. Bd. I. S. 517.

Scheibe[1]) empfiehlt zur Reingewinnung des Morphins bei gerichtlichen Fällen folgenden Weg. Die zerkleinerten Leichentheile werden wiederholt mit säurehaltigem Wasser extrahirt, die vereinigten Auszüge eingedampft bis zur Syrupconsistenz, dann mit dem vier bis fünffachen Volumen 95 % Weingeist versetzt und nach einigem Stehen filtrirt. Das Filtrat wird vom Alkohol befreit, der Rückstand wieder filtrirt und so lange mit Amylalkohol geschüttelt, als noch färbende Substanzen an denselben abgegeben werden. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird der Amylalkohol entfernt, die Flüssigkeit auf 50—60° C. erwärmt, mit dem gleichen Volumen Amylalkohol wieder versetzt, alkalisch gemacht und wiederholt ausgeschüttelt mit neuen Mengen Amylalkohol. Die Ausschüttelungen werden von dem Amylalkohol befreit, der Rückstand in säurehaltigem Wasser aufgenommen, dieses mit einem Gemisch aus zehn Theilen Aether und einem Theil Alkohol überschichtet, alkalisch gemacht, und nun das reine Morphin ausgeschüttelt.

Bei allen oben angeführten Methoden sehen wir die Ausschüttelungen wiederkehren, sei es mit Aether, mit Benzol, mit Chloroform oder mit Amylalkohol. Nun lässt sich wohl nicht leugnen, dass alle diese Ausschüttelungen an einem Missstande leiden. Abgesehen von dem reichlichen Verbrauche des nachher wieder zu verdampfenden Ausschüttelungsmaterials ist die Trennung im Scheidetrichter nie eine vollkommene.

Wenn man eine wässrige Flüssigkeit energisch mit Aether schüttelt und darauf stehen lässt, bis sich zwei klare Schichten gebildet haben, so wird man es dennoch stets mit einer wasserhaltigen ätherischen und mit einer ätherhaltigen wässrigen Schichte zu thun haben. Die Annahme liegt sehr nahe, dass man mit dem im Aether gelösten oder mechanich festgehaltenen Wasser auch Substanzen findet, die auszuschütteln nicht beabsichtigt waren. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse bei dem Amylalkohol. Derselbe scheidet sich erfahrungsgemäss aus einer wässrigen Flüssigkeit nur sehr langsam und unvollkommen ab, verflüchtigt sich ausserdem sehr langsam und seine Dämpfe üben auf manche Menschen einen so nachtheiligen Einfluss aus, dass das Arbeiten mit demselben beinahe zur Unmöglichkeit wird.

---

[1]) Jahresbericht f. Pharmac. 1883/84. S. 1148.

Dass eine weitere Verbesserung der bestehenden Methoden zur Isolirung der Alkaloïde bei forensischen Untersuchungen wünschenswerth erscheinen muss, wird jeder Sachverständige zugeben. In diesem Bewusstsein sind ausgedehnte Versuchsreihen schon seit Jahren unternommen worden, welche beabsichtigten, Wege aufzufinden, welche möglichst rasch die Alkaloïde in reinem Zustande zu liefern im Stande sind, wobei das Bestreben vor Allem dahin gerichtet war, die bisher üblichen Ausschüttelungsarbeiten zu beseitigen und den Alkaloïden des Opiums die grösste Aufmerksamkeit zuzuwenden. Die bis jetzt gewonnenen Resultate folgen in Nachstehendem.

I. Versuchsreihe.

Zunächst wurde versucht, ob es nicht möglich sei, die Alkaloïde rein zu gewinnen aus den Verbindungen, die sie mit ihren Fällungsmitteln eingehen, um vielleicht auf diese Weise Anhaltspunkte zu einem Reinigungsverfahren zu gewinnen. Zugleich war es von Interesse zu wissen, wie sich der von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Essigäther als Lösungsmittel für Morphin bewährte. Es wurden demgemäss Lösungen hergestellt von Morphin, Narcotin und Codeïn von bestimmtem Alkoloïdgehalte. Als Lösungsmittel wurde schwach schwefelsäurehaltiges Wasser verwendet. Die Lösungen wurden gefällt einerseits mit phosphormolybdänsaurem Natron, andererseits mit Quecksilberjodid-Jodkalium. Die Niederschläge wurden auf kleinen Filtern gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, dann mit Barytwasser zersetzt bis zur alkalischen Reaction und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Bei dem Eindampfen wurde darauf geachtet, dass alkalische Reaction stets vorhanden war. Um ein besseres Extrahiren zu ermöglichen, wurden die einzelnen Portionen mit etwas feinkörnigem Sande gemischt. Die Extraction der durch Barytwasser frei gemachten Alkaloïde geschah in kleinen Soxhlet'schen Apparaten und zwar zunächst mit Essigäther. Die Auszüge aus den Fällungen mit phosphormolybdänsaurem Natron waren farblos, diejenigen aus den Fällungen mit Quecksilberjodid-Jodkalium waren, vermuthlich in Folge geringer Mengen von ausgeschiedenem Jod, gelb gefärbt. Alle Auszüge hatten den Missstand, dass sie mit sehr fein zertheilten Partikelchen von kohlensaurem Baryt gemischt waren, die sich auch durch wiederholte Filtrationen nur sehr schwer entfernen liessen. Ueber-

haupt waren die Verdunstungsrückstände nicht so rein, dass sie zu gewichtsanalytischen Bestimmungen hätten verwendet werden können, um so weniger, da sich bei der späteren Extraction mit Alkohol herausstellte, dass Essigäther nur theilweise lösend auf die Alkaloïde eingewirkt hatte.

Bei einem weiteren Versuche kamen nicht reine Alkaloïde, sondern ein mit salzsäurehaltigem Wasser hergestellter Auszug aus 10,0 gr Opium zur Verwendung, um zu beobachten, in welchem Maasse der Essigäther die Farbstoffe, Harze etc. löste. Die Opiumauszüge wurden getheilt, die eine Hälfte mit phosphormolybdänsaurem Natron, die andere mit Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt. Die mässig gelb gefärbten Niederschläge wurden wieder mit Barytwasser zersetzt, dann ebenfalls extrahirt mit Essigäther und schliesslich mit Alkohol. Der Essigäther hatte zwar den Vortheil, weniger gefärbte Auszüge zu liefern, allein er war nur ein unvollkommenes Lösungsmittel, während Alkohol wieder den Nachtheil hatte, die störenden Farbstoffe reichlich mit aufzulösen.

Auch der Versuch, die Opiumauszüge vor dem Fällen mit den Alkaloïdreagentien mit neutralem essigsauren Blei zu entfärben, ergab keine günstigen Resultate. Es wurde zwar ein weniger gefärbtes Filtrat geliefert, auch hielt der Bleiniederschlag bei längerem Auswaschen kein Alkaloïd zurück, der Hauptübelstand bestand aber darin, dass sich das Filtrat, nachdem es zur Entfernung des überschüssigen Bleiacetats mit Schwefelwasserstoff behandelt worden war, beim Erwärmen zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs so braun färbte, dass die ganze Entfärbungsarbeit vergeblich erschien.

Mit Berücksichtigung der Thatsache, dass es unter Zuhilfenahme des in Obigem auseinandergesetzten Verfahrens nicht möglich war, selbst aus ganz reinen Alkaloïdlösungen das freie Alkaloïd in vollständig reinem Zustande wiederzugewinnen — noch weniger gelang dies bei Opiumauszügen, bei welchen sich auch die Entfärbung mit neutralem essigsauren Blei nicht bewährte — ist der Ausspruch berechtigt, dass es nicht möglich ist, eine Reingewinnung der Alkaloïde, wie sie bei forensischen Untersuchungen gefordert werden muss, aus den Fällungen mit phosphormolybdänsaurem Natron, noch weniger aus denjenigen mit Quecksilberjodid-Jodkalium zu erzielen. Es wurde desshalb bei den weiteren Versuchen von diesem Verfahren abgesehen.

II. Versuchsreihe.

Die Aufmerksamkeit wurde nun auf die Frage gelenkt, „wie verhalten sich die verschiedenen Lösungsmittel der Alkaloïde, speciell der Opiumalkaloïde“, nicht nur in Bezug auf ihre lösenden Eigenschaften den Alkaloïden gegenüber, sondern auch in Bezug auf ihre Einwirkungen auf die zu untersuchende Substanz, ob sie stark gefärbte oder farblose Auszüge ergeben. Es leuchtet ein, dass ein Lösungsmittel, wenn es Auszüge liefert, die direct auf Alkaloïde untersucht werden können, selbst bei geringerer Lösungsfähigkeit, den Vorzug verdient vor einem Lösungsmittel, das vielleicht das Alkaloïd in reichlicherem Masse löst, aber nachher umständliche und zeitraubende Reinigungsverfahren verlangt. Dass bei jedem Reinigungsverfahren auch Verlust an Alkaloïd eintritt, soll nur nebenbei erwähnt werden. Ausser den verschiedenen Lösungsmitteln wurde hierbei auch ein Verfahren in Anwendung gebracht, das schon wiederholt gute Resultate geliefert hatte. Es besteht in der Anwendung von gebranntem Gyps bei dem Eintrocknen stark gefärbter Flüssigkeiten und ist begründet auf die Eigenschaft des Gypses, färbende Substanzen aufzusaugen und dieselben bei dem Extrahiren mit Aether, Chloroform etc. nur schwer wieder abzugeben.

Es wurden demnach 10,0 gr Opium mit weinsäurehaltigem Alkohol zweimal extrahirt. Die Auszüge wurden von dem Alkohol befreit, der wässrige Rückstand wurde mit gebranntem Gyps zu einem Brei angerührt, welcher alsbald erstarrte und eine leicht zerreibliche gelbe Masse darstellte. Die saure Gypsmasse wurde, um die Alkaloïde frei zu machen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und auf dem Wasserbade wieder zur Trockne gebracht. Die trockene alkalische Gypsmasse wurde zunächst mit Aether extrahirt. Die Extraction erfolgte im Soxhlet'schen Apparate und dauerte dre- Stunden. Die ätherischen Auszüge waren nur schwach gefärbt. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen. In dieser Lösung konnten deutlich Morphin, Codeïn und Narcotin nachgewiesen werden. Die Gypsmasse wurde nun aus dem Soxhlet'schen Apparate herausgenommen, zur Verjagung des Aethers kurze Zeit in einem Schälchen auf das Wasserbad gestellt und darauf mit Chloroform extrahirt. Die mit Chloro-

form erhaltenen Auszüge waren bedeutend mehr gefärbt als die ätherischen. Der aus den Chloroformauszügen erhaltene Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und zur Entfärbung einigemal mit Aether geschüttelt. Auch dieser Rückstand zeigte deutliche Reactionen auf Morphin und Narcotin. Die nun noch aus der Gypsmasse hergestellten alkoholischen Auszüge waren stark braun gefärbt. Bei dem Behandeln mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien zeigten sie noch starken Alkaloïdgehalt.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass vor allen Dingen Aether, in zweiter Linie auch Chloroform die wünschenswerthe Eigenschaft besitzen, ziemlich ungefärbte Auszüge zu liefern, dass sie aber verhältnissmässig schlechte Lösungsmittel für die Opiumalkaloïde sind. Immerhin lässt sich vermuthen, dass man, wenn die Extractionsdauer für Aether von drei auf sechs oder zehn Stunden erhöht wird, günstigere Resultate erwarten darf.

Analog dem eben beschriebenen Versuch wurde nun unternommen, Alkaloïde direct aus thierischen Gewebsmassen zu isoliren. Als Versuchsobject diente eine mit 0,5 Morphin, 0,3 Narcotin und 0,03 Codeïn vergiftete Rindsleber. Dieselbe wurde fein zerhackt, mit der Lösung der Alkaloïde zerrieben und dann mit weinsäurehaltigem Alkohol bei einer Temperatur von 60—70 ° C. zweimal extrahirt. Die Auszüge wurden vom Alkohol befreit und der Rückstand mit Gyps zur Trockene gebracht. Zunächst wurde nun die saure Gypsmasse im Soxhlet'schen Apparate extrahirt 1. mit Aether, 2. mit Petroleumäther, 3. mit Chloroform. Die Auszüge waren alle sehr wenig gefärbt. Der Petroleumätherauszug zeigte mit den allgemeinen Reagentien keinerlei Reactionen, während der Aether- und Chloroformauszug Narcotin in gut nachweisbarer Menge enthieten. Die Extractionen dauerten wieder je drei Stunden und die Gypsmasse wurde jedesmal auf dem Wasserbade von dem einen Extractionsmittel befreit, ehe ein anderes in Anwendung kam. Die Gypsmasse wurde nun in oben angegebener Weise mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht und, nachdem sie zur Trockne gebracht worden war, in derselben Reihenfolge mit den genannten Extractionsmitteln, schliesslich auch mit Alkohol behandelt. Der ätherische Auszug war nahezu farblos. In denselbem konnte sowohl Morphin, wie auch Narcotin und Codeïn nachgewiesen werden. Der Auszug mit Petroleumäther war ganz farblos und gab beim Eindampfen nur einen ganz geringen Rückstand. Derselbe, in salzsäurehaltigem

Wasser aufgenommen, zeigte mit den allgemeinen Reagentien eine sehr geringe Reaction, so dass zur Anwendung der Specialreagentien nicht geschritten wurde. Der Chloroformauszug war ziemlich gelb gefärbt. Er wurde ebenfalls abgedampft, in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und zur Entfärbung einigemal mit Aether geschüttelt. Nach dem Abheben des Aethers wurde alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform geschüttelt. Der vom Choroform befreite Rückstand ergab deutliche Reactionen auf Morphin. Der alkoholische Auszug war stark gefärbt und zeigte mit den allgemeinen Reagentien noch deutliche Alkoloïdreaction.

Der Nachweis von Morphin, Narcotin und Codeïn geschah jeweilen in folgender Weise:

Der von dem Extractionsmittel befreite Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und zunächst mit Chloroform geschüttelt. Nach der von Dragendorff zuerst gemachten Beobachtung entzieht Chloroform das Narcotin seiner sauren wässrigen Lösung. Es konnte denn auch, nach dem Verdunsten des Chloroforms mit Sicherheit nachgewiesen werden. Zur Trennung des Codeïns von dem Morphin wurde die Leichtlöslichkeit des ersteren in Aether benutzt. Demgemäss wurde die saure, durch Ausschüttelung mit Chloroform vom Narcotin befreite Lösung des Codeïns und Morphins alkalisch gemacht und zweimal mit je 20 ccm Aether ausgeschüttelt. In dem aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstand wurde Codeïn nachgewiesen. War zum Extrahiren der alkalischen Gypsmasse Aether benutzt worden, so konnte die vom Codeïn befreite wässrige Flüssigkeit direct zum Nachweis des Morphins verwendet werden, war dagegen Extraction mit Chloroform oder Alkohol vorausgegangen, so war ein mehrmaliges Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether erforderlich, um zu genügend reinen Reactionen zu gelangen.

Es sei hier noch beigefügt, dass von den Reagentien zur Erkennung der Alkaloïde überhaupt verwendet wurden:

für Morphin: 1. reine concentrirte Salpetersäure,
2. salpetersäurehaltige Schwefelsäure,
3. neutr. verd. Lösung von Eisenchlorid,
4. Fröhde's Reagens,
5. Jodsäure;

für Narcotin: 1. concentrirte Schwefelsäure,
2. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5).
3. salpetersäurehaltige Schwefelsäure;

für Codeïn: 1. concentrirte Schwefelsäure (eisenoxydhaltig),
2. Erdmann's Mischung.

III. Versuchsreihe.

Bei den bisherigen Versuchen wurde immer die zu untersuchende Substanz nach dem Stas-Otto'schen Verfahren mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Es war nun von Interesse zu wissen, wie sich das Eintrocknen mit Gyps bewährte, und wie sich die verschiedenen Lösungsmittel verhielten, wenn man nach dem Vorschlag von Erdmann und Uslar oder von Dragendorff das Untersuchungsobject zunächst mit säurehaltigem Wasser extrahirte. Um diese Fragen zu erörtern, wurden zwei nebeneinander herlaufende Versuche ausgeführt.

Als Versuchsobject diente ein einige Tage altes, noch nicht in Zersetzung begriffenes Gemisch aus Blut und zerhackten Fleischmassen ohne Alkaloïdzusatz. 50,0 gr desselben wurden mit weinsäurehaltigem Wasser, andere 50,0 gr mit weinsäurehaltigem Weingeist extrahirt. Beide Extractionen wurden je zweimal bei einer Temperatur von 50—60 ⁰ C. vollzogen. Nach dem Erkalten auf 30 ⁰ C. wurde die weingeistige Lösung filtrirt, während bei der wässrigen Extraction von einer Filtration durch Papier abgesehen werden musste. Die Scheidung der festen Theile von der Flüssigkeit gelang hier sehr zufriedenstellend durch Aufgiessen der Masse auf einen Trichter, welcher eine mit feinen Löchern versehene, aus Glas oder Porcellan gefertigte Einlage besass. Wurde mit der Wasserluftpumpe gleichzeitig gearbeitet, abgesaugt, so wurde ein vollkommen brauchbares, schwach trübes Filtrat erhalten. Beide Auszüge wurden nun eingedampft und zuletzt mit gebranntem Gyps zur Trockne gebracht. Beide Gypsmassen wurden sowohl im sauren, wie im alkalischen Zustande extrahirt: 1. mit Aether, 2. mit Petroleumäther, 3. mit Chloroform, 4. mit Alkohol. Es zeigte sich hierbei, dass die Auszüge, die erhalten wurden, aus der ursprünglich wässrigen Extraction, resp. aus der mit dieser hergestellten Gypsmasse, durchgehends heller gefärbt waren, als die alkoholischen. Besonders die ätherischen

Auszüge zeichneten sich durch Farblosigkeit aus. Zugleich wurden die Verdunstungsrückstände sämmtlicher Auszüge nach dem Lösen in angesäuertem Wasser mit den allgemeinen Alkaloïdreagentien auf ihren etwaigen Gehalt an Ptomaïmen geprüft. Die Petroleumäther- und Chloroformauszüge gaben keinerlei Reactionen, die ätherischen Auszüge, sowohl aus alkalischer als auch aus saurer Lösung gaben schwache, kaum bemerkbare Trübungen, während die alkoholischen Auszüge ziemlich starke Trübungen zeigten.

Bei dem nun zu beschreibenden Versuche wurde in ähnlicher Weise vorgegangen wie in dem vorhergehenden. Zur Untersuchung kam ein mit $2{,}0$ gr Opium versetztes Fleischgemenge, das mehrere Tage alt und bereits in Zersetzung übergegangen war. Die Anwendung von Petroleumäther und Chloroform unterblieb, da ersterer nur sehr geringe Lösungsfähigkeit für die in Betracht kommenden Alkaloïde zeigte, Chloroform aber den Nachtheil hatte, ziemlich stark gefärbte Auszüge zu liefern. Es wurden, wie im vorhergehenden Versuche, wieder zwei Extractionen gemacht, eine mit weinsäurehaltigem Wasser, und eine mit weinsäurehaltigem Weingeist. Die Extractionsflüssigkeiten wurden verdampft bis zur Syrupsconsistenz und schliesslich mit Gyps zur Trockne gebracht. Die Gypsmassen wurden zunächst in saurem Zustande mit Aether ausgezogen. Es zeigte sich auch hier wieder, dass der ätherische Auszug aus der wässrigen Extraction farblos, derjenige aus der alkoholischen gelb gefärbt war. In beiden Auszügen konnte Narcotin mit Sicherheit nachgewiesen werden, sowohl durch sein Verhalten beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, als auch durch sein Verhalten gegen salpetersäurehaltige Schwefelsäure.

Nachdem die sauren Gypsmassen mit Aether extrahirt waren, wurden sie alkalisch gemacht, dann wieder mit Aether und schliesslich mit Alkohol extrahirt. Auf diese Weise wurden vier Auszüge erhalten:

1. aus wässriger Extraction mit Aether,
2. „ „ „ „ Alkohol,
3. aus weingeistiger Extraction mit Aether,
4. „ „ „ „ Alkohol.

Von den ätherischen Auszügen war No. 1 weniger wie No. 3, von den alkoholischen No. 2 weniger wie No. 4 gefärbt. In den vom Aether befreiten Rückständen aus 1 und 3 waren sowohl

Morphin, als auch Narcotin und Codeïn zugegen. Die Trennung des Narcotins von Morphin und Codeïn wurde nach dem oben angegebenen, von Dragendorff zuerst empfohlenen, Verfahren bewerkstelligt. Die aus den alkoholischen Auszügen erhaltenen Rückstände, die die grössere Menge Morphin enthalten mussten, konnten nicht sofort zur Ausführung der speciellen Reactionen benutzt werden, da sie zu sehr gefärbt waren. Auch wiederholtes Behandeln mit Gyps und Extrahiren mit Alkohol führten nicht zum Ziele. Wiederholte Versuche bestätigten stets das hier Beobachtete.

Als Resultate der in Obigem mitgetheilten Versuche dürfen zunächst folgende Thatsachen festgestellt werden:

1. Wie bereits erwähnt, ist es nicht möglich, die Alkaloïde aus ihren Verbindungen mit phosphormolybdänsaurem Natron oder Quecksilberjodid-Jodkalium leicht und vollkommen rein zu gewinnen, so dass eine erfolgreiche Charakteristik möglich wäre.
2. Bei der Verwendung des gebrannten Gypses zum Zwecke der Reinigung und Entfärbung ist es zweckmässig, die Extraction des zu untersuchenden Objectes mit weinsäurehaltigem Wasser, anstatt mit weinsäurehaltigem Weingeist vorzunehmen, da erstere bei der späteren Behandlung weniger gefärbte Auszüge liefert.
3. Von den zum Ausziehen der trockenen Gypsmasse in Anwendung gebrachten Lösungsmitteln ist Aether dasjenige, welches am wenigsten färbende Substanzen mit auflöst, mithin die zur weiteren Untersuchung günstigsten Rückstände liefert. Petroleumäther muss wegen seiner geringen Lösungsfähigkeit für Alkaloïde ausser Betracht bleiben. Chloroform löst ziemlich reichlich färbende Substanzen mit auf und liefert demgemäss Rückstände, die einer weiteren Reinigung bedürfen, bevor sie der Untersuchung auf Alkaloïde unterworfen werden können. Alkohol ist zwar ein gutes Lösungsmittel für Alkaloïde, besitzt aber in hohem Grade die Eigenschaft, stark gefärbte Auszüge zu liefern, die umständliche Reinigungsverfahren beanspruchen, ehe sie zu weiteren Reactionen benutzt werden können.

Da von vielen Autoren die Lösungsfähigkeit des Aethers für Morphin als äusserst unzulänglich, auch wohl mit Recht, bezeichnet wird, wurde ein weiterer Versuch angestellt, der darauf hinzielte, die alkoholischen Auszüge, die ja die Hauptmengen Morphin enthalten mussten, so zu entfärben, dass eine directe Anwendung der speciellen Reagentien möglich wäre. Es wurden 5,0 gr Opium mit weinsäurehaltigem Alkohol zweimal ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Gyps gemengt, alkalisch gemacht und zur Trockne gebracht. Die alkalische Gypsmasse wurde zunächst mit Aether extrahirt zur Entfernung des Narcotins und Codeïns. Selbstverständlich ging dabei auch etwas Morphin in Lösung. Zur weiteren Untersuchung wurde nun die Gypsmasse angesäuert und mit Alkohol extrahirt. Die sehr gefärbten Auszüge wurden zunächst vom Alkohol befreit, in Salzsäure haltigem Wasser aufgenommen, mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Thonerdehydrat versetzt und etwas erwärmt. Es wurde auf diese Weise ein etwas helleres Filtrat erhalten und die Thonerde hielt nach längerem Auswaschen kein Alkaloïd zurück, war aber auch nicht im Stande, alle Farbstoffe zu fällen, besonders beim Auswaschen löste sich wieder ein grosser Theil derselben auf. Das gelb gefärbte Filtrat wurde nun mit frisch gefälltem Bleihydroxyd und mit bas. essigsaurem Blei bis zur alkalischen Reaction versetzt. In der Voraussetzung, dass der Bleiniederschlag einen grossen Theil Morphin eingeschlossen haben musste, wurde derselbe mit Sand gemischt zur Trockne gebracht und dann mit Chloroform extrahirt. Der Chloroformauszug war farblos und es konnten nach dem Verdunsten desselben deutliche Morphinreactionen erhalten werden. Wenn dieser Weg auch schliesslich zu einem Resultate führte, so muss er doch als sehr umständlich und zeitraubend betrachtet werden.

In Anbetracht der Thatsachen, dass Aether bei dem Extrahiren der Gypsmassen, seien sie sauer oder alkalisch, stets farblose oder fast farblose Auszüge ergeben hat, und dass in den ätherischen Auszügen aus alkalischer Gypsmasse stets Morphium nachgewiesen werden konnte, folgte ein neuer Versuch, bei welchem die mangelhafte Lösungsfähigkeit des Aethers für Morphin durch längeres Einwirken des Aethers ausgeglichen wurde.

100,0 gr einer ziemlich stark in Zersetzung begriffenen Fleischmasse wurden mit 1,0 gr Opium versetzt und dann zweimal mit weinsäurehaltigem Wasser bei einer Temperatur von 60 ° extrahirt.

Die Scheidung der Extractionsflüssigkeit von den Fleischtheilen geschah wieder durch Absaugen auf dem weiter oben beschriebenen Trichter. Die trübe, grau-schwarze Flüssigkeit wurde bis zur Consistenz eines dünnen Extractes eingedampft, alkalisch gemacht und mit Gyps eingetrocknet. Die Gypsmasse wurde im Soxhlet'schen Apparate sechs Stunden lang mit Aether extrahirt. Der Aether blieb bis zum Schluss der Operation fast vollkommen farblos. Nach Verlauf der sechs Stunden hatten sich an den Wandungen des Kölbchens, in welchem der Aether erhitzt wurde, kleine Krystalle angesetzt. Noch deutlicher zeigten sich dieselben, als der Aether abgegossen wurde, um ihn in einem Krystallisationsschälchen zu verdunsten. Bei der Untersuchung der Krystalle mit den speciellen Alkaloïdreagentien traten mit aller Schärfe die Morphiumreactionen ein. Es unterliegt keinem Zweifel, dass das von dem Aether gelöste Morphium allmählig aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand und damit in eine in Aether schwerer lösliche Modification übergegangen war, eine Beobachtung, die zuerst von Pöllnitz machte und auch von Dragendorff bestätigt wird.

Wenn nun auch der Ueberzeugung Raum gegeben werden muss, dass das Morphin nicht quantitativ aus der Gypsmasse in den Aether übergegangen ist — spätere Untersuchungen bestätigen dieses — so ist doch die Thatsache, dass auf dem angegebenen Wege das Morphin direct in reinem Zustande erhalten worden ist, von nicht zu unterschätzender Bedeutung, und es darf behauptet werden, dass die Eigenschaft des Morphins, allmählig aus dem amorphen in den krystallinischen, in Aether schwer löslichen, Zustand überzugehen, bei Anwendung der vorgeschlagenen Extractionsmethode einen Vortheil zu bieten vermag.

Wiederholte Versuche mit thierischen Resten, Fleischmassen, Blut etc. — im vorgerückten Stadium der Verwesung mit Opium absichtlich versetzt, bei welchen stets weinsäurehaltiges Wasser anstatt weinsäurehaltigen Weingeistes zur Extraction benutzt wurde, bei welchen ferner die Gypsmassen sowohl in saurem als auch alkalischem Zustande mit Aether und Alkohol extrahirt wurden, um dann in den Lösungen den entsprechenden Nachweis von Narcotin, Codeïn und Morphin zu führen, ergaben stets sehr zufriedenstellende Resultate. Besonders bewiesen sie in Betreff der Löslichkeit der Alkaloïde in Aether, dass Narcotin stets schon bei der Extraction der sauren Gypsmasse in den Aether überging und mit aller

Sicherheit in demselben nachgewiesen werden konnte. Es ist dies eine Thatsache, die hervorgehoben werden muss, da sie einerseits bei dem Nachweis von Opiumvergiftungen einen Vortheil bietet, indem sie gestattet, schon aus den Verdampfungsrückständen der sauren Auszüge einen Schluss zu ziehen auf die Art der Vergiftung, andererseits kann sie dazu beitragen, geringe Mengen von Narcotin zu übersehen. Da aber Narcotin mit Ausnahme des Morphins das im Opium am reichlichsten vertretene Alkoloïd ist — bis zu 11 % — so kann auf einen Nachweis desselben zur Constatirung einer Opiumvergiftung kaum verzichtet werden.

Die Lösungsfähigkeit des Aethers für Morphin ist bei Anwendung des in Obigem beschriebenen Verfahrens eine zum sicheren Nachweis des Morphins vollständig ausreichende, was besonders durch den zuletzt angeführten Versuch bewiesen wird.

Codeïn kann der alkalischen Gypsmasse sehr leicht durch Aether entzogen werden.

Zum weiteren Nachweis des Morphins, welches der Gypsmasse nicht durch Aether entzogen wurde, kann man diese nach den bisher üblichen Verfahren entweder direct mit warmem Amylalkohol extrahiren oder die Masse ansäuern und mit Alkohol extrahiren. Der alkoholische Auszug wird dann nach dem Stas-Otto'schen Verfahren weiter behandelt oder, wie oben angegeben, mit frischgefälltem Thonerdehydrat entfärbt; das noch gelb gefärbte Filtrat mit Bleihydroxyd und bas. essig. Blei gefällt und dem Bleiniederschlag das Morphim mit Chloroform entzogen.

Auf Grund der bei den oben beschriebenen Versuchen gewonnenen Erfahrungen darf folgendes Verfahren zum Zwecke des Nachweises von Opium, beziehungsweise von Narcotin, Codeïn und Morphin bei forensischen Untersuchungen als empfehlenswerth aufgestellt werden:

„Die zu untersuchende Substanz wird, wenn nöthig, zerkleinert oder zerrieben und mit weinsäurehaltigem Wasser zweimal extrahirt in der Weise, dass man dieselbe mit dem Extractionsmittel zu einem dünnen Brei anrührt und diesen bei einer Temperatur von 50—60 ° C., jedesmal eine Stunde lang digerirt. Nach dem Abkühlen auf 30 ° C. trennt man die Flüssigkeit von der extrahirten Substanz am besten so, dass man den ganzen Brei auf einen Trichter bringt, der ungefähr einen Centimeter über seiner Spitze eine fein durchlöcherte Siebplatte trägt, diesen Trichter zweckmässig mit einer Saugpumpe

in Verbindung bringt und die Flüssigkeit absaugt. Ein Durchpressen durch Flanell oder gar eine Filtration wird in den allermeisten Fällen unausführbar sein, da man es in der Regel mit fettigen, schleimigen Substanzen zu thun haben wird. Die gesammelten Extractionsflüssigkeiten werden nun direct auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Extractes eingedampft, mit circa 25,0 gr gebrannten Gypses vermischt und noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Anwendung eines gut gebrannten Gypses ist die Masse innerhalb zehn Minuten trocken und lässt sich zu einem schmutzig-grauen Pulver zerreiben. Die so erhaltene saure Gypsmasse wird nun mit Aether extrahirt. Die Extraction, welche am vortheilhaftesten im Soxhlet'schen Apparate stattfindet, wird nach dreistündiger Dauer unterbrochen. In dem ätherischen Auszuge, resp. in dessen Verdampfungsrückstand, lässt sich, ohne vorhergehende Reinigungsverfahren, Narcotin mit Sicherheit nachweisen.

Die saure Gypsmasse wird nun von dem noch anhaftenden Aether befreit, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Aether im Soxhlet'schen Apparate extrahirt. Hierbei ist es wegen der Schwerlöslichkeit des Morphins in Aether nöthig, die Extractionsdauer von drei auf sechs Stunden zu erhöhen. Gegen Ende der Operation wird man an den Wandungen des Kölbchens, in welchem der Aether zum Sieden gebracht wird, kleine Krystalle von Morphin sich ausscheiden sehen. Dieselben können, nach Beendigung der Extractionsarbeit und nach dem Entleeren des Kolbens mit einem Pinsel oder zweckmässiger mit einem sehr dünnen Spatel herausgenommen werden, um an ihnen die einschlägigen Reactionen vorzunehmen.

Die aus der alkalischen Gypsmasse erhaltene ätherische Lösung wird eingedampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und zur Entfernung der letzten Antheile des Narcotin mit Chloroform geschüttelt. Auch in diesen Chloroformauszügen kann Narcotin leicht nachgewiesen werden. Der saure wässrige Rückstand wird durch Erwärmen vom Chloroform befreit und zum Nachweis des Codeïns schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Rückstände aus den ätherischen Auszügen geben sehr reine Codeïnreactionen. Zum weiteren Nachweis des Morphins, welches der alkalischen Gypsmasse durch Aether nicht entzogen worden ist, verfährt man, wie auf Seite 305 und 307 angegeben ist."

Das im Vorstehenden festgestellte Verfahren für den Nachweis von Opium ist auch selbstverständlich für den Nachweis der Alkaloïde überhaupt bei gerichtlich-chemischen Fragen verwendbar und bietet vor Allem den Vortheil (nach den bis jezt gemachten Erfahrungen), dass möglichst rasch Lösungen erzielt werden, welche einen sichereren Nachweis der Alkaloïde gestatten.

Es werden durch diese mitgetheilten Versuche selbstverständlich bisher schon gemachte, besonders von Dragendorff und seinen Schülern festgestellte Erfahrungen bestätigt, auch bewiesen, dass die Ausschüttelungsarbeiten bei dem Nachweis der Alkaloïde, welche, wie jeder erfahrene Sachverständige auf dem Gebiete zugeben muss, vielfach mangelhafte, zeitraubende Operationen sind, entbehrlich werden. Mögen die Herren Fachgenossen die hier mitgetheilten Erfahrungen prüfen und weiter ausbilden!



E. Mühlthaler, Kgl. Hof-Buchdruckerei, München.

